

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA
IRAJAN MOREIRA SANTOS**



**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓTICAS
E ELÉTRICAS DE FILMES FINOS DE ZnO DOPADOS
COM Al E Cr**

SÃO CRISTÓVÃO – SE

2018

IRAJAN MOREIRA SANTOS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓTICAS
E ELÉTRICAS DE FILMES FINOS DE ZnO DOPADOS
COM Al E Cr**

Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito para obtenção do título de mestre em Física, sob orientação do Prof. Dr. Petrucio Barrozo da Silva.

SÃO CRISTÓVÃO – SE

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Núcleo de Pós-Graduação em Física

“Estudo das propriedades estruturais, óticas e elétricas de filmes
finos de ZnO dopado com Al e Cr”

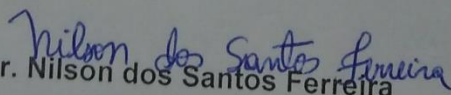
por

Irajan Moreira Santos

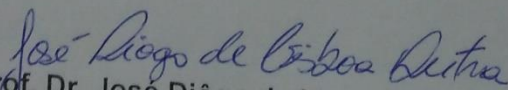
Dissertação de mestrado APROVADA em sessão pública no dia vinte e
sete de julho do ano dois mil e dezoito perante a banca examinadora
constituída pelos seguintes professores:



Prof. Dr. Petrucio Barrozo da Silva
(DFI-UFS)



Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira
(DFI-UFS)



Prof. Dr. José Diogo de Lisboa Dutra
(DQI-UFS)

*Dedico este trabalho a minha família e aos
amigos que sempre acreditaram e torceram
por mim.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que foi o responsável por me proporcionar tamanha força de vontade e dedicação para que esta etapa da minha vida fosse concluída. Foram muitos os momentos de angústia e desespero enfrentados durante esses últimos dois anos, mas com a força divina e dos amigos que estiveram acompanhando toda essa difícil jornada, foi possível vencer todas as barreiras encontradas.

A minha família que foi a responsável por toda a base adquirida me fazendo enxergar que tudo na vida depende do esforço que nós colocamos para que seja alcançado determinado objetivo, e que é de luta e batalha que se vive o homem sem estes não chegamos a lugar nenhum, chegando não saberemos dá o seu referido valor. A vocês toda minha gratidão por me ensinarem a ser cada dia mais forte.

Ao professor Petrucio, que durante toda a fase de desenvolvimento da pesquisa estive distante, buscando adquirir mais conhecimento com o pós-Doutorado, porém, apesar da distância sempre estive acompanhando o desenvolvimento do trabalho, utilizando-se de redes sociais (vulgo duas horas de videochamada no WhatsApp rrsrrsrs...), proporcionando assim várias discussões acerca da pesquisa as quais me fizeram desenvolver o pensamento científico e me fizeram aprender bastante. Obrigado pelos ensinamentos.

Agradeço aos amigos e colegas do grupo de pesquisa, ao Fernando, pela cooperação na produção dos alvos e acompanhamento no crescimento dos filmes. Agradeço em especial ao Rafael por toda a paciência e cooperação no desenvolvimento de toda a pesquisa, que com a distância do professor Petrucio, estive sempre comigo para me auxiliar. Sem sua colaboração tudo se tornaria mais difícil, obrigado por tudo.

Agradeço aos colegas e amigos do DFI, de turma (Ailson, Ana Carla, Cristiane, Deyvid, Douglas, Jailson, Joeliton, Lucas, Greiciane, Fabiano, André, Bárbara, Simone, Karoline, Adreyson, Kaique, Débora, Jonathan, Leo, Magno, Rennan e Romualdo) e de sala por todos os momentos compartilhados. Em especial agradeço a Anderson, Carol e Wellisson por poder contar sempre com eles, por fim ao Diogo, amigo, parceiro de todas as horas e que se tornou um irmão que a UFS me trouxe, obrigado por todo o apoio intelectual e moral que tem me dado e por todo o apoio na pesquisa.

Agradeço ao professor Eduardo Tentardini do departamento de Engenharia de Materiais (UFS) pela disponibilidade do *sputtering*, a professora Divanília pela disponibilidade do forno, ao professor Cristiano do Departamento de Física do campus de Itabaiana (DFCI) por ter disponibilizado o DRX e a Cristiane por ter me acompanhado nas medidas. Ao professor Rogério (DFI) por todo o auxílio nas medidas de XRR e ao Fred (DFI) pelo auxílio nas medidas de UV-vis.

Agradeço a todos que contribuíram diretamente ou indiretamente para a conclusão desta jornada e aqueles que torcem para o meu sucesso.

Por fim,

A UFS e,

A FAPITEC/SE pelo apoio financeiro.

‘‘A desobediência é uma virtude necessária à criatividade’’.
(Raul Seixas)

Resumo

Neste trabalho, são apresentadas discussões sobre as propriedades estruturais, óticas e elétricas de filmes finos de ZnO — dopado com alumínio (Al) e cromo (Cr), com concentrações de 3%, crescidos por pulverização catódica não reativa. As amostras foram crescidas utilizando vidro como substratos. Para a produção dos capacitores utilizados na caracterização elétrica foi crescido uma camada de Al sobre o substrato que foi utilizado como eletrodo inferior. Os filmes aqui estudados foram obtidos variando a espessura e a temperatura do substrato, entre temperatura ambiente e 400 °C. Os filmes obtidos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), reflectometria de raios X (XRR), espectroscopia óptica na região do UV-Vis e curvas de corrente por tensão IxV. Os resultados mostraram que os filmes produzidos possuem uma grande orientação preferencial com planos (002) da fase hexagonal *wurtzita* do ZnO perpendicular à superfície do substrato. Por meio das medidas de XRR, foram obtidas as espessuras experimentais assim como a rugosidade e densidade de massa dos filmes. A partir das medidas de UV-Vis, foi observado que os filmes possuem uma alta transmitância (acima de 80%) com uma leve redução com o aumento da espessura. As medidas das curvas IxV mostraram que os filmes apresentam um comportamento ôhmico com uma baixa resistência e resistividade, possuindo, portanto, propriedades compatíveis para serem utilizados como óxido condutore e transparente para ambos os dopantes. Os valores do *bandgap* para todos os filmes são próximos de 3,3 eV sem variação significativa com os parâmetros utilizados.

Palavras-chave: Filmes Finos, ZnO, TCO, difração de raio-X, UV-Vis.

ABSTRACT

In this work, we analyze the structural, optical and electrical properties of thin films of ZnO - doped with aluminum (Al) and chromium (Cr), with concentrations of 3%, grown by non - reactive magnetron sputtering. The samples were grown using glass as substrates. For the production of the capacitors used in the electric characterization an Al layer was grown on the substrate which was used as the lower electrode. The films studied here were obtained by varying the thickness and temperature of the substrate, between ambient temperature and 400 ° C. The films obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray reflectometry (XRR), optical spectroscopy in the UV-Vis region, and IxV voltage current plots. The results showed that the films produced have a large preferential orientation with planes (002) of the ZnO wurtzite hexagonal phase perpendicular to the surface of the substrate. By means of the XRR measurements, the experimental thicknesses were obtained as well as the roughness and mass density of the films. From the UV-Vis measurements, it was observed that the films have a high transmittance (above 80%) with a slight reduction with increasing thickness. The measurements of the IxV curves showed that the films have an ohmic behavior with a low resistance and resistivity, therefore possessing compatible properties to be used with conductive oxides and transparent for both dopants. The bandgap values for all films are close to 3.3 eV without significant variation with the parameters used.

Keywords: Thin films, ZnO, TCO, X-ray diffraction, UV-Vis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Foto do mineral zincita (https://www.fabreminerals.com/search_show , acesso em 30/04/2018).....	5
Figura 2. Foto do pó de ZnO com 99,8% de pureza, utilizado para produção dos alvos. 5	
Figura 3. Representação esquemática de vacâncias de oxigênio (V_O) e átomos de zinco intersticiais (Zn_i) na rede do ZnO.....	6
Figura 4. Representação da estrutura hexagonal compacto do tipo wurtzita do ZnO. A esfera azul representa o átomo de oxigênio e a esfera vermelha representa o átomo de zinco.	7
Figura 5. Estruturas <i>rock salt</i> (esquerda) e <i>zinc blende</i> (Coleman e Jagadish, 2006).	8
Figura 6. Espectro de transmissão óptica para os filmes de ZnO puro com espessura de 625nm e dopado com Al (2%) com espessura de 425nm. (MINAMI,1984).	9
Figura 7. Gráfico da concentração de portadores (n_e), mobilidade Hall (μ_H) e resistividade (ρ), dos filmes de ZnO:Al em função da concentração de Al nos filmes. (PARK <i>et al.</i> ,1997).....	10
Figura 8. Imagens de Microscopia de força atômica (AFM) do filme de ZnO não dopado e do ZnO:Al com 4% de dopagem. (JEONG <i>et al.</i> , 2003a).	12
Figura 9. Imagens de AFM para os filmes de ZnO e ZnO:Al depositados em substratos de vidro e de silício. (a) ZnO (vidro), (b) ZnO:Al (vidro), (c) ZnO (Si) e (d) ZnO:Al (Si).	14
Figura 10. Padrões de difração de raios X dos filmes finos de ZnO:Cr e ZnO:Ru.	15
Figura 11. Representação esquemática dos modelos básicos de crescimento de filmes finos.	19
Figura 12. Esquema representativo da preparação dos alvos de ZnO:Cr e ZnO:Al.....	20
Figura 13. Representação do processo de deposição de filmes por <i>sputtering</i> . Íons de argônio Ar^+ (bolas marrons) formados após a colisão com elétrons livres (bolas vermelhas) são acelerados em direção ao ânodo devido à diferença de potencial, colidindo com os átomos do alvo (bolas azuis e laranja) podendo ocorrer reações químicas durante o processo.	22
Figura 14. Ilustração das linhas de campo magnético gerado pelo ímã localizado no cátodo caracterizando a técnica <i>magnetron sputtering</i> (SILVA, 1999).	23
Figura 15. Sistema de <i>magnetron sputtering</i> da AJA International, utilizado para o crescimento dos filmes. (1) Câmera de deposição. (2) <i>Load-lock</i> (3) Controle digital dos	

parâmetros de deposição. (4) Chaves para ligar e desligar o equipamento e as bombas de vácuo e o controle de temperatura.	24
Figura 16. Alvos instalados na câmara de deposição. (A) alvo de ZnO:Al e (B) alvo de ZnO:Cr.....	25
Figura 17. Condição para que os raios X que incidem sobre os planos cristalinos A e B com interferência construtiva satisfaçam a lei de Bragg.	27
Figura 18. Esquema da relação entre o ângulo de incidência (θ_i) com o ângulo crítico (θ_c) para medidas de XRR.....	29
Figura 19. Espectro eletromagnético da luz com a região do visível em destaque. (https://www.todamateria.com.br/espectro-eletromagnetico/ , acesso em 05/06/2018). 29	29
Figura 20. Espectrômetro UV-Vis VARIAN modelo CARY 50, localizado no Laboratório de corrosão e nanotecnologia (LCNT) da Universidade Federal de Sergipe.	30
Figura 21. Esquematização do sistema para obtenção das curvas I x V. (A) fonte de tensão. (B) suporte para fixação das amostras e das pontas de medição (c). (D) Filme.31	31
Figura 22. Esquema utilizado para crescer os filmes que foram caracterizados pelas medidas elétricas. Os contatos elétricos de alumínio são representados pelo Metal.....	32
Figura 23. DRX dos filmes de ZnO:Al crescidos sobre o vidro variando a espessura. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da espessura.	34
Figura 24. DRX dos filmes de ZnO:Al crescidos sobre o alumínio variando a espessura. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da espessura.....	36
Figura 25. Curvas de reflectometria de raios X dos filmes de ZnO:Al crescidos em substratos de vidro variando a espessura.	38
Figura 26. Ajuste feito no software GenX para calcular espessura, rugosidade e densidade de massa do filme de ZnO:Cr crescido em substrato de vidro a 200°C.	38
Figura 27. Gráfico da espessura em função do tempo de deposição para os filmes de ZnO:Al.....	39
Figura 28. Curvas de reflectometria de raio X dos filmes de ZnO:Al crescidos em eletrodo de Al variando a espessura.	40
Figura 29. Curvas de transmitância em função do comprimento de onda variando a espessura dos filmes.	41

Figura 30. Extrapolação do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ na parte do espectro correspondente a $\alpha h\nu = 0$, para o filme de ZnO:Al.....	42
Figura 31. Curvas de VxI para os filmes de ZnO: Al com espessuras de 50, 75 e 100nm.	43
Figura 32. Curvas de RxT para os filmes com espessura de 50, 75 e 100 nm. No insert é mostrado o comportamento da resistividade em função do inverso da espessura.....	44
Figura 33. DRX dos filmes de ZnO:Al crescidos sobre o vidro variando a temperatura. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da temperatura do substrato.....	45
Figura 34. DRX dos filmes de ZnO:Al crescidos sobre o Al variando a temperatura. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da temperatura do substrato.....	46
Figura 35. Curvas de reflectometria de raios X (XRR) para os filmes de ZnO:Al crescidos em substratos de vidro a diferentes temperaturas.....	48
Figura 36. Curvas de transmitância dos filmes de ZnO:Al com espessura estimada em 50 nm crescidos a diferentes temperaturas.	49
Figura 37. Extrapolação do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para o filme de ZnO:Al crescidos a diferentes temperaturas.....	50
Figura 38. DRX dos filmes de ZnO:Cr crescidos sobre o vidro variando a espessura. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da espessura.	51
Figura 39. DRX dos filmes de ZnO:Cr crescidos sobre o alumínio variando a espessura. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da espessura.....	52
Figura 40. Curvas de reflectometria de raio X dos filmes de ZnO:Cr crescidos em substratos de vidro variando a espessura.....	54
Figura 41. Gráfico da espessura em função do tempo de deposição para os filmes de ZnO:Cr.....	55
Figura 42. Curvas de transmitância em função do comprimento de onda variando a espessura dos filmes de ZnO:Cr.	56
Figura 43. Extrapolação do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ na parte do espectro correspondente a $\alpha h\nu = 0$, para o filme de ZnO:Cr.....	56
Figura 44. Curvas de IxV para os filmes de ZnO: Cr com espessuras de 50, 75 e 100nm.	57

Figura 45. Curvas de RxT para os filmes com espessura de 50, 75 e 100nm.	58
Figura 46. DRX dos filmes de ZnO:Cr crescidos sobre o vidro variando a temperatura. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da temperatura do substrato.....	59
Figura 47. DRX dos filmes de ZnO:Cr crescidos sob o alumínio variando a temperatura. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da temperatura do substrato.....	60
Figura 48. Curvas de reflectometria de raios X (XRR) para os filmes de ZnO:Cr crescidos em substratos de vidro a diferentes temperaturas.	62
Figura 49. Curvas de transmitância dos filmes de ZnO:Cr com espessura estimada em 50 nm crescidos a diferentes temperaturas.	63
Figura 50. Extrapolação do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para o filme de ZnO:Al crescidos a diferentes temperaturas.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de deposição utilizados para crescer os filmes de ZnO:Al e ZnO:Cr variando a espessura do filme.....	25
Tabela 2. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO:Al com diferentes espessuras crescidos sobre o vidro.	35
Tabela 3. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO:Al com diferentes espessuras crescidos sob o Al.	37
Tabela 4. Tempo de deposição (t), espessura (T), densidade de massa (ρm) e rugosidade (σ) dos filmes de ZnO:Al crescidos sobre o vidro.	39
Tabela 5. Tempo de deposição (t), espessura (T), densidade de massa (ρm) e rugosidade (σ) dos filmes de ZnO:Al crescidos sobre o eletrodo.....	40
Tabela 6. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO:Al crescidos sobre o vidro com diferentes temperaturas.....	46
Tabela 7. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO:Al crescidos sobre o Al com diferentes temperaturas	47
Tabela 8. Espessura (t), densidade de massa (ρm) e rugosidade (σ) dos filmes de ZnO:Al crescidos com substrato de vidro a diferentes temperaturas.....	49
Tabela 9. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetro de rede c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO:Cr com diferentes espessuras crescidos sobre o vidro.	52
Tabela 10. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetro de rede c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO:Cr com diferentes espessuras crescidos sobre Al.	53
Tabela 11. Tempo de deposição (t), espessura (T), densidade de massa (ρm) e rugosidade (σ) dos filmes de ZnO:Cr crescidos sobre o vidro.....	54
Tabela 12. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede – c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO:Cr crescidos sob o vidro com diferentes temperaturas.	60

Tabela 13. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO:Cr crescidos sob o Al com diferentes temperaturas.	61
Tabela 14. Espessura (T), densidade de massa (ρm) e rugosidade (σ) dos filmes de ZnO:Cr crescidos com substrato de vidro a diferentes temperaturas.	62

Sumário	
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XIV
1. Introdução	1
2. Fundamentação teórica	5
2.1 O óxido de zinco	5
2.2 Filmes finos de ZnO dopados.....	8
2.3 O óxido transparente condutor (TCO) e suas aplicações.....	16
2.4 Filmes finos	18
3. Metodologia	20
3.1 Preparação dos alvos	20
3.2 Preparação dos substratos	21
3.3 Deposição dos filmes	22
3.3.1 Técnica de deposição empregada	22
3.3.2 Levantamento das variáveis de processo	24
3.4 Caracterização dos filmes obtidos	26
3.4.1 Difração de raio X.....	26
3.4.2 Reflectometria de raio X (XRR)	28
4. Resultados.....	33
4.1 Caracterização estrutural, ótica e elétrica dos filmes de ZnO dopados com Al e Cr depositados sobre o vidro e sobre o alumínio variando a espessura e a temperatura	33
4.1.1 Filmes de ZnO:Al crescidos sobre o vidro e sobre eletrodo de Al variando a espessura.....	33
4.1.2 Filmes de ZnO:Al crescidos sobre o vidro e sobre camada de Al variando a temperatura do substrato	44
4.1.3 Filmes de ZnO:Cr crescidos sobre o vidro e sobre camada de Al variando a espessura.....	50

4.1.4 Filmes de ZnO:Cr crescidos sobre o vidro e sobre camada de Al variando a temperatura do substrato	58
5 Conclusões.....	65
6 Perspectivas	67
Referências bibliográficas	68

1. Introdução

O óxido de Zinco (ZnO) é um material que tem despertado bastante interesse tanto da comunidade científica como da indústria, devido este apresentar alta capacidade de resposta a materiais de alta tecnologia concomitantemente a uma grande disponibilidade de recursos, baixo custo e alta estabilidade térmica e química. Tratando-se de tecnologia, a ciência tem avançado bastante em uma classe de material conhecida como TCO (óxido condutor transparente), o qual é bastante utilizado em dispositivos optoeletrônicos modernos (Lee *et al.* 2008).

O desenvolvimento tecnológico alcançado nos últimos anos tem criado uma grande demanda por óxidos condutores transparentes (TCO) (do inglês- *transparent conductor oxide*), isto tem favorecido a busca por novos materiais com melhores propriedades. Mesmo existindo materiais com baixa resistência e elevada transparência na região do visível, tais como o óxido de índio dopado com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) e o óxido de estanho dopado com flúor (FTO), tornou-se necessária a busca por novos materiais com essas características, devido principalmente a escassez desses elementos químicos, e principalmente a do óxido de índio que faz com que o custo desses materiais seja elevado (Elmer *et al.*, 2008; Singh *et al.*, 2010).

O ZnO, quando dopado, tem grande potencial para substituir o óxido de índio dopado com estanho (ITO) nestas aplicações. O ZnO é um semicondutor do tipo n, possui um bandgap de $\cong 3,3$ eV correspondente às transições diretas (Ozgur, 2005). O ZnO é encontrado de forma abundante na natureza, tornando-o um material de baixo custo e ainda, além de ser um material não tóxico e facilmente produzido na forma de filmes finos por uma grande variedade de técnicas (Nanto *et al.*, 1984). As propriedades presentes no ZnO são bastante atrativas para o desenvolvimento de células solares, sensores de gás, transdutores, materiais luminescentes, condutores transparentes, espelhos de calor e heterojunções semicondutoras (Lee *et al.*, 2008).

Em condições estequiométricas o ZnO não-dopado apresenta uma alta resistividade, mas quando são induzidos defeitos que podem ser vacâncias ou mesmo a incorporação de átomos dopantes na estrutura é possível aumentar a concentração de

portadores de cargas possibilitando obter um material com alta condutividade e transparência, propriedades essenciais para os TCOs.

Diversos dopantes têm sido utilizados no ZnO a fim de se encontrar propriedades adequadas para serem utilizadas como TCO, dentre estes destacamos os dopantes alumínio (Al), índio (In) e gálio (Ga). Tem sido reportado que estes dopantes aumentam a concentração de portadores de carga nos filmes finos (Assunção *et al.* 2003), sendo que o melhor dopante para fazer com que as propriedades do ZnO se aproximem das encontradas no ITO é o Al (Lee *et al.* 2008). Em contrapartida, o Al apresenta alta reatividade, podendo leva-lo a oxidação durante o crescimento do filme, gerando assim problemas futuros (Ko *et al.*, 2000). Apesar do Ga ser um material menos reativo e por consequência mais resistente a oxidação se comparado ao Al. O comprimento de ligação covalente do Ga-O, (estimada em 1,92 Å) é ligeiramente menor que o do Zn-O (estimado em 1,97 Å). Neste sentido, a inclusão do Ga na estrutura leva a uma menor deformação da rede hospedeira, permitindo a adição de altas concentrações do dopante se comparado a dopagem com Al (Assunção *et al.*, 2003).

Um outro material que tem surgido como dopante para melhorar propriedades de filmes finos de ZnO é o cromo (Cr), este por sua vez apresenta alguns resultados controversos na literatura, principalmente quando se trata das propriedades elétricas. Alguns trabalhos têm reportado a existência de propriedades ferroelétricas e magnéticas no ZnO quando dopado com Cr (Yang, *et al.*, 2008), (Amiri *et al.*, 2016), a presença de um ordenamento ferroelétrico faz com que o material apresente característica de um isolante. A coexistência de ordenamento elétrico também faz com que o material seja classificado como um material multiferróico. A observação dessas propriedades no ZnO não é comum de ser observada pois, existência de ordenamentos magnéticos não é esperada já que os íons de Zn^{2+} não possuem elétrons livres no orbital d (Silva, 2015). Outra propriedade que tem chamado atenção é que filmes de ZnO dopado com Cr depositados por *sputtering* melhoram a estabilidade química contra ácidos inorgânicos diluídos (Maldonado *et al.*, 2010).

Existem várias técnicas utilizadas para o crescimento de filmes finos tais como, spray pirólise, *sputtering*, sol-gel, deposição de laser pulsado (PLD), epitaxia de feixe molecular (MBE), *magnetron sputtering* (Okuhara *et al.*, 2011; Hu, *et al.*, 2010) e deposição de camada atômica (Genevée *et al.*, 2013). Obter filmes pela técnica de magnetron sputtering apresenta algumas vantagens com relação as técnicas spray pirólise

e sol-gel, entre elas, um melhor controle dos parâmetros de deposição. Quando comparada com as técnicas PLD e MBE, estas por serem consideradas técnicas sofisticadas acabam ficando em desvantagem com relação a simplicidade e baixo custo. Alguns parâmetros que se destacam durante a deposição pela técnica de sputtering estão, o tipo da fonte DC ou RF, assim como sua potência (Lu, *et al.*, 2001), a velocidade de rotação e a taxa de deposição, (Jayaraman *et al.*, 2016), pressão de trabalho e temperatura do substrato (Singh *et al.*, 2007).

Neste trabalho foram crescidos filmes de ZnO dopado com Al e Cr. O Al é bastante reportado na literatura como bom substituto do ITO em aplicações usando filmes finos TCO, mesmo este apresentando alguns fatores negativos tal como a facilidade de oxidação. As propriedades dos filmes dopados com Cr ainda não são muito bem estabelecidas a fim de esclarecer alguns pontos controversos produzimos e caracterizamos filmes de ZnO dopados com Al e com Cr visando suas possíveis aplicações como TCO.

Na maioria das vezes a seleção das características do óxido semiconductor, para que o filme obtido tenha uma aplicação específica tem caráter empírico (Pozos *et al.*, 2013), e considerando-se que os parâmetros de deposição assim como a dopagem tem bastante influência nas propriedades estruturais, óticas e elétricas de filmes finos de ZnO, os filmes apresentados neste trabalho foram feitos utilizando Al e Cr como dopantes com uma mesma porcentagem de dopagem e sendo crescidos nas mesmas condições de pressão, potência e temperatura de substrato. Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Obter filmes de ZnO dopado com Al e Cr pela técnica de *magnetron sputtering* com alto grau de orientação;
- Avaliar o comportamento do filme com a evolução da espessura para ambos os dopantes;
- Verificar o comportamento estrutural e óptico dos filmes crescidos à temperatura ambiente;
- Avaliar o comportamento estrutural e óptico dos filmes crescidos em substratos com diferentes temperaturas;
- Verificar as propriedades elétricas dos filmes contendo diferentes espessuras.

Este trabalho está organizado da seguinte forma:

- No capítulo 2 é apresentada a fundamentação teórica, sendo apresentados alguns conceitos básicos sobre o ZnO, assim como alguns estudos com filmes finos desse composto além de um breve histórico sobre TCOs e também uma pequena abordagem sobre os modelos de crescimento de filmes finos.
- No capítulo 3 é abordada a metodologia empregada para a obtenção dos filmes, estando inclusa a técnica de deposição e também as técnicas empregadas na caracterização.
- No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões, os quais estão subdivididos em 4.1.1 Filmes de ZnO:Al crescidos sobre o vidro e sobre eletrodo de Al variando a espessura; 4.1.2 Filmes de ZnO:Al crescidos sobre o vidro e sobre camada de Al variando a temperatura do substrato; 4.1.3 Filmes de ZnO:Cr crescidos sobre o vidro e sobre camada de Al variando a espessura; Filmes de ZnO:Cr crescidos sob o vidro e sobre camada de Al variando a temperatura do substrato.
- No capítulo 5 são mostradas as conclusões obtidas a partir deste trabalho.
- No capítulo 6 mostramos as perspectivas a serem desenvolvidas com este trabalho.
- Ao final são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas.

2. Fundamentação teórica

2.1 O óxido de zinco

O ZnO é um material encontrado na natureza na forma de um mineral conhecido como zincita e apresenta cor avermelhada (Figura 1). Após purificação torna-se um pó branco (Ozgur *et al.*, 2005) conforme pode ser visto na Figura 2. Pode ser obtido pela queima do seu minério na presença de ar ou pela calcinação do hidróxido de zinco, carbonato de zinco ou nitrato de zinco (Heiland, 1958), existe ainda um processo chamado de ustulação, o qual consiste no aquecimento do ZnS na presença de oxigênio produzindo o ZnO e SO₂ (Canto, 1996).



Figura 1. Foto do mineral zincita (https://www.fabreminerals.com/search_show, acesso em 30/04/2018).



Figura 2. Foto do pó de ZnO com 99,8% de pureza, utilizado para produção dos alvos.

O ZnO é um semicondutor do tipo n, pertencente aos compostos binários II-VI que a temperatura ambiente possui *band gap* largo e direto de $\cong 3,3$ eV (Ozgur, 2005) e também é um material que possui alta energia de ligação do excíton (60 meV) (Chiang, 2011). Como o óxido de zinco tem uma estrutura cristalina relativamente aberta, torna-se um candidato ideal para incorporar contaminantes, impurezas ou dopantes em sua matriz, os quais podem gerar defeitos em sua rede cristalina (Lee, 1999), tais defeitos podem ser formados através da migração de átomos do mesmo composto nos interstícios da rede cristalina, sendo esses denominados de defeitos intrínsecos. São esses defeitos intrínsecos que dão ao ZnO a característica de semicondutor do tipo n (Ozgur, 2005).

Quando a rede cristalina apresenta defeitos intrínsecos, esses podem ocasionar a não estequiometria do ZnO, já que estes são causados pela perda de oxigênio, gerando assim, vacância de oxigênio (V_O) ou mediante a migração de átomos de zinco (Zn_i) para o interstício da rede cristalina. Na Figura 3 pode ser vista uma ilustração dos defeitos intrínsecos causados pelos átomos intersticiais (Zn_i) e pelas vacâncias de oxigênio (V_O), esses são os principais defeitos reportados na literatura para o ZnO (Song, 2008). Entretanto, não existe um consenso na literatura sobre qual desses defeitos é predominante (Look, 2001; Chaves, 2014).

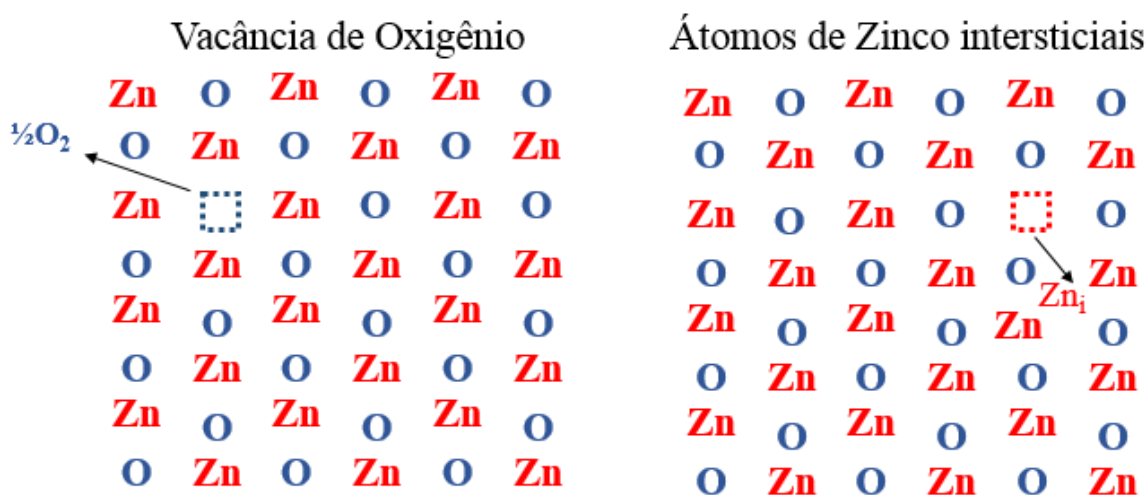


Figura 3. Representação esquemática de vacâncias de oxigênio (V_O) e átomos de zinco intersticiais (Zn_i) na rede do ZnO.

A maioria dos semicondutores do grupo II-VI se cristalizam em uma estrutura cúbica *zinc blende* ou *hexagonal wurtzita*, sendo que cada ânion fica rodeado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro e vice-versa. A coordenação tetraédrica destas estruturas é típica da ligação covalente sp^3 , porém, estes materiais também apresentam um caráter iônico substancial. O ZnO é um semicondutor, no qual, a ionicidade se encontra na fronteira entre semicondutores covalentes e iônicos (Ozgur, 2005).

Existem três tipos principais de estrutura cristalina nas quais o ZnO pode ser encontrado, *zinc blende*, *rocksalt* e *wurtzita*. Dentre estas estruturas, a mais estável termodinamicamente em condições normais de pressão e temperatura é a *hexagonal wurtzita* (Figura 4) (Peres, 2007; Ozgur, 2005).

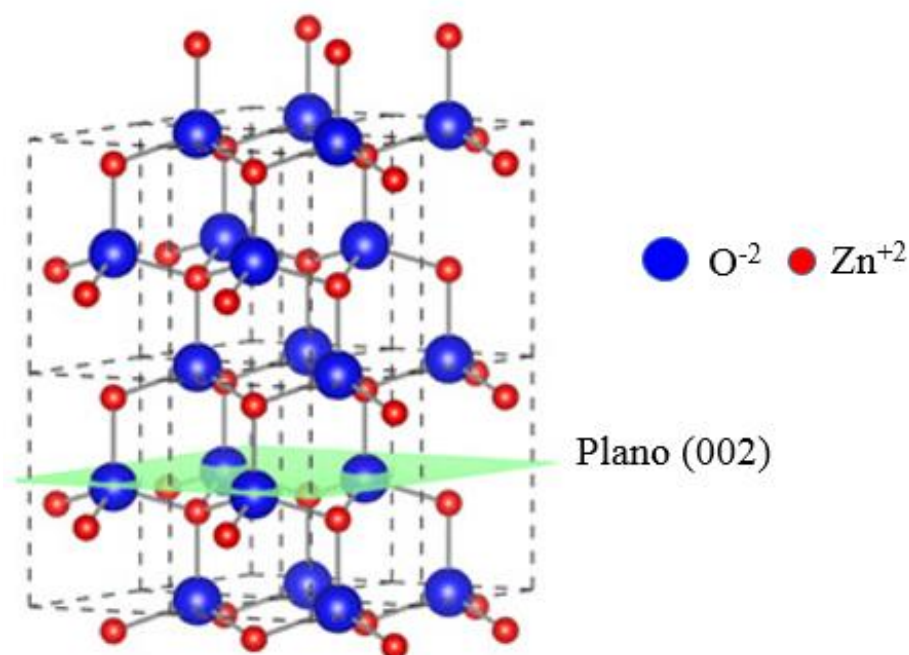


Figura 4. Representação da estrutura hexagonal compacto do tipo wurtzita do ZnO. A esfera azul representa o átomo de oxigênio e a esfera vermelha representa o átomo de zinco.

Já as estruturas *rocksalt* e *zinc blende* (Figura 5) são mais difíceis de serem obtidas pois são consideradas estruturas metaestáveis. Contudo, a estrutura *rocksalt* (NaCl) somente pode ser obtida se submetida a altas pressões e a estrutura *zinc blende* pode ser obtida apenas se crescidas em substratos cúbicos (Ozgur, 2005).

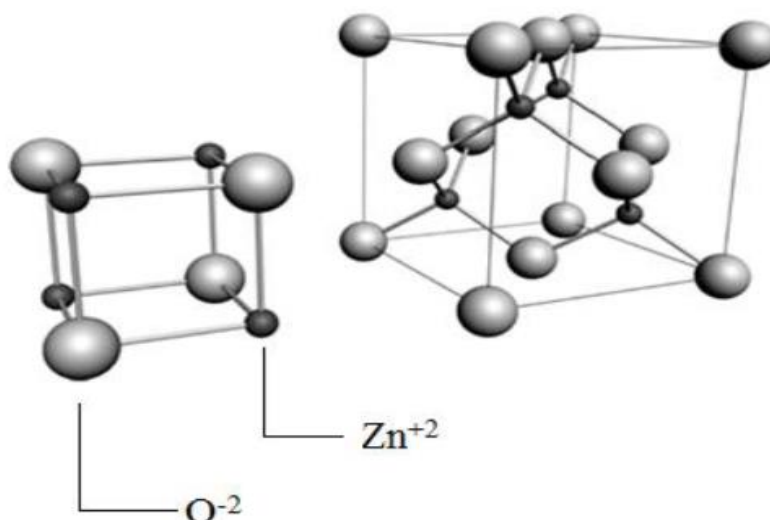


Figura 5. Estruturas *rock salt* (esquerda) e *zinc blende* (Coleman e Jagadish, 2006).

Dentre todos os óxidos, o ZnO é o único que apresenta piroeletricidade e piezoeletricidade. Quando dopado com alguns materiais tal como o Al, estes podem exibir boa transparência e alta condutividade elétrica simultaneamente (Gonçalves, 2015).

2.2 Filmes finos de ZnO dopados

Há algumas décadas, as propriedades óticas e elétricas de filmes de ZnO puro e dopado vêm sendo estudadas por apresentarem um vasto campo de aplicabilidades, tais como óxidos condutores transparentes para o desenvolvimento de dispositivos tais como células solares e displays. Filmes de óxido de índio dopado com estanho (ITO) e filmes de óxido de estanho vêm sendo utilizados como eletrodos semicondutores transparentes nestes tipos de dispositivos. No entanto, os elementos químicos desses compostos são escassos e seu custo tem aumentado significativamente nos últimos anos devido à alta demanda. Dessa forma, o ZnO devidamente dopado surge como uma boa alternativa para substituir estes materiais, atuando como um óxido condutor transparente (Nanto *et al.*, 1984).

Nanto *et al.* (1984) fizeram um estudo sobre as propriedades óticas e elétricas de filmes de ZnO visando aplicações como eletrodo transparente, utilizando o sistema de *magnetron sputtering*. Os filmes foram crescidos utilizando substratos de vidro e com espessuras estimadas em 200 nm e foi obtida uma transmitância maior que 85%, sendo este um bom resultado para aplicações como eletrodo transparente pois também apresentaram baixa resistividade. Esses filmes foram expostos ao ar por um período de um ano a fim de verificar a estabilidade da resistividade, os quais apresentaram uma

condição estável nas suas propriedades elétricas dessa forma, foi possível concluir que filmes de ZnO com alta condutividade e transparência poderiam ser utilizados em algumas aplicações tais como, janelas eletrocromáticas, células solares e telas sensíveis ao toque.

Minami *et al.* (1984) cresceram filmes finos de ZnO e ZnO:Al pela técnica de *magnetron sputtering* obtendo filmes com alta condutividade e transparência. Os filmes dopados foram crescidos variando a concentração do dopante, (1, 2 e 5%) e com base nas análises de resistividade elétrica, mobilidade Hall e concentração de portadores chegaram à conclusão que, com a adição do dopante em baixas concentrações (1 e 2% de Al), pode ser obtida uma redução de resistividade se comparado com o filme de ZnO puro ou dopado com outras concentrações de Al. A concentração de portadores de cargas nos filmes de ZnO:Al aumentaram com a adição do dopante enquanto a mobilidade Hall diminuiu gradativamente.

Em outro trabalho de Minami *et al.* (1982) é mostrado que o aumento da concentração de portadores de carga pode ser atribuído a inclusão dos íons Al^{3+} na estrutura, a existência de vacâncias de oxigênio e a átomos de zinco intersticiais. Os espectros de transmissão ótica do filme puro e dopado com Al na região do visível não apresentam mudanças significativas, com uma transmitância acima de 85% havendo apenas um pequeno deslocamento na banda de absorção como mostrado na Figura 6. O deslocamento para comprimentos de onda inferiores com o aumento da concentração de portadores, ocorreu devido ao efeito Burstein-Moss.

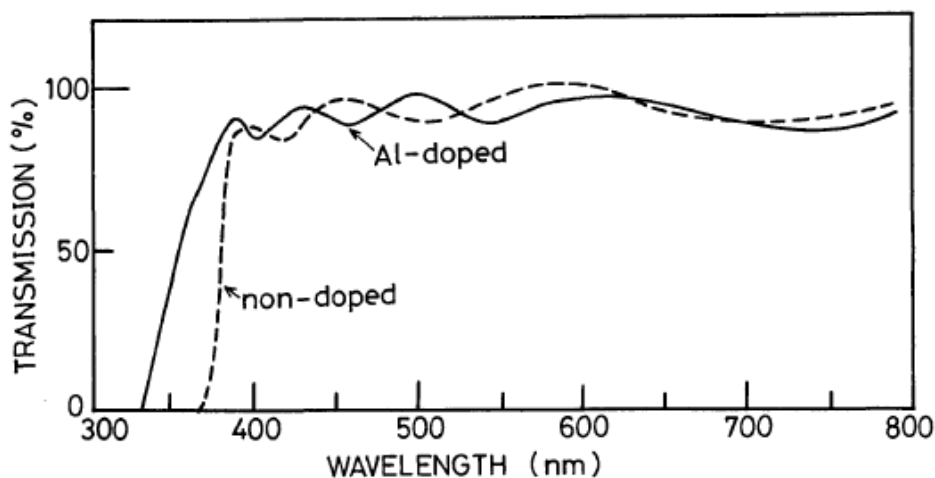


Figura 6. Espectro de transmissão óptica para os filmes de ZnO puro com espessura de 625nm e dopado com Al (2%) com espessura de 425nm. (MINAMI,1984).

Park *et al.* (1997) cresceram filmes de ZnO e ZnO:Al variando alguns parâmetros de crescimento tais como, temperatura do substrato, pressão de trabalho, potência de trabalho e concentração do dopante, a fim de investigar as propriedades óticas e elétricas desses filmes. Foi verificado que com a incorporação do dopante a resistividade dos filmes diminui em até 10^{-3} ($\Omega\cdot\text{cm}$) devido ao aumento da concentração de portadores, diminuindo levemente a mobilidade elétrica. Porém, para dopagens superiores a 4% foi observado que a concentração de portadores diminuiu e consequentemente a resistividade aumentou como pode ser visto na figura 7. A transmitância ótica de todos os filmes para os quais a espessura foi estimada em 550 nm foi acima de 90%, havendo um deslocamento da banda para comprimento de onda menores com a adição do dopante.

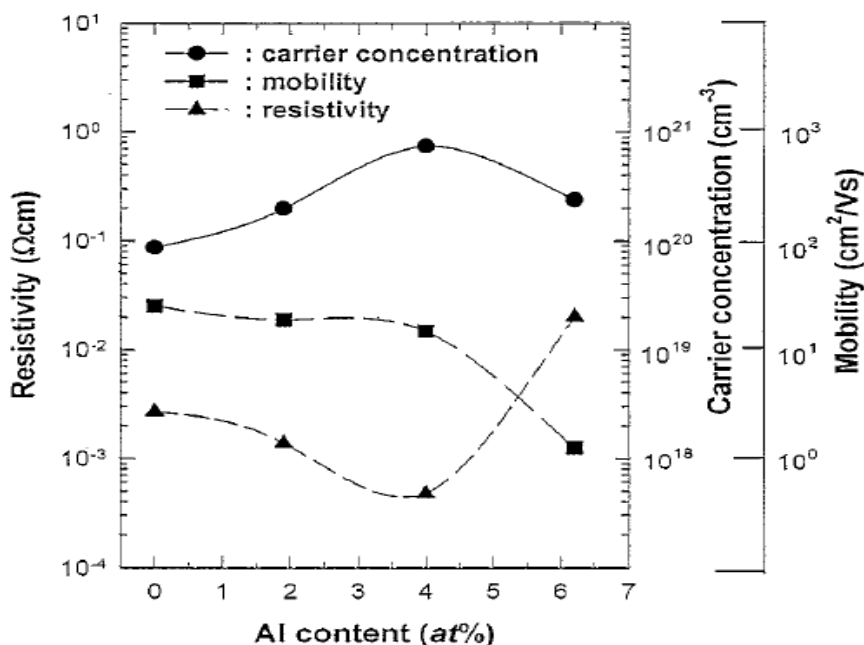


Figura 7. Gráfico da concentração de portadores (n_e), mobilidade Hall (μ_H) e resistividade (ρ), dos filmes de ZnO:Al em função da concentração de Al nos filmes. (PARK *et al.*, 1997).

Kim, *et al.* (1997) estudaram propriedades óticas e elétricas de filmes finos de ZnO puro e dopado com Al, variando alguns parâmetros de deposição tal como a concentração de dopante. Foi observado que os filmes dopados apresentam uma melhor condutividade com relação aos filmes não dopados, essa melhora na condutividade também foi associada ao aumento da concentração de portadores. Os melhores resultados de condutividade

foram obtidos para os filmes com uma dopagem de 3%. A transmitância ótica desses filmes com espessura estimada em 550 nm foi acima de 90 %. Sendo obtidos filmes com alta condutividade e transparência na região do visível.

Jeong *et al.* (2003) fizeram um estudo das propriedades ópticas e elétricas de filmes de ZnO puro e dopado com Al, variando a concentração de dopante, sendo verificado o efeito da temperatura do substrato nestas propriedades, para isto, foram crescidos os mesmos filmes a temperatura ambiente e a 250 °C. Foi observado que a resistividade dos filmes diminuiu com a adição do dopante, variando de $5,0 \times 10^{-1}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) para o ZnO puro, para uma resistividade de $9,8 \times 10^{-2}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) para uma concentrado de 4% de Al. Para maiores concentrações de Al a resistividade volta a crescer, este aumento foi associado à diminuição da densidade de portadores de carga e também ao aumento das barreiras de energia nos contornos de grão, não favorecendo assim, eventuais aplicações onde se necessita de materiais com alta condutividade. A condutividade dos filmes crescidos a 250 °C diminuiu, essa redução foi atribuída à obtenção de filme mais estequiométrico. A transmitância média de todos os filmes foi acima de 85% e a energia do *gap* variou de 3,2 eV para 3,64 com a dopagem, sendo observado o efeito Burstein-Moss com a adição do dopante, estando assim de acordo com outros trabalhos utilizando este mesmo material.

Em outro trabalho de Jeong *et al.* (2003a) foi verificado que filmes finos de ZnO:Al apresentavam boa condutividade e transparência, sendo obtida uma condutividade máxima de $9,8 \times 10^{-2}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) utilizando $\text{Al}(\text{OH})_3$ como dopante em uma proporção de 4%, e foi obtida uma transmitância média acima de 85%. A energia do *gap* sofreu pequenas variações com a adição do dopante até o limite onde foi obtida uma menor resistência. As imagens de microscopia de força atômica (AFM) mostraram que, houve um aumento da rugosidade superficial do filme com a adição do dopante, enquanto o tamanho do grão diminuiu, conforme pode ser visto na Figura 8. Servindo assim como confirmação dos resultados de DRX, os quais mostraram que a adição do dopante provocou um pequeno deslocamento para ângulos maiores do que o ângulo referente ao plano de orientação preferencial para filmes de ZnO, sendo este deslocamento relacionado com a diminuição do parâmetro de rede *c*.

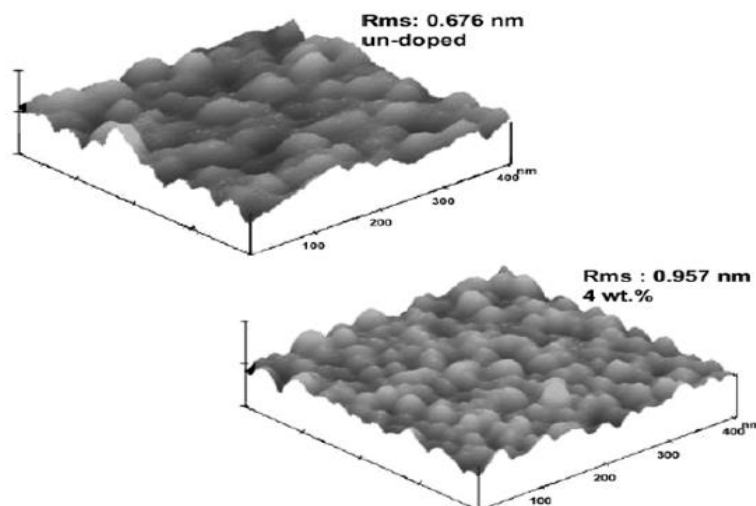


Figura 8. Imagens de Microscopia de força atômica (AFM) do filme de ZnO não dopado e do ZnO:Al com 4% de dopagem. (JEONG *et al.*, 2003a).

Filmes de ZnO:Al também foram crescidos utilizando a técnica de deposição a laser pulsada, a fim de investigar a utilização do filme como TCO. Agura *et al.* (2003) conseguiram obter filmes com alta condutividade para um filme com aproximadamente 280 nm, crescido na presença de campo magnético. Para este filme foi obtida uma transmitância média na região do visível acima de 88%, comprovando assim a sua utilidade como TCO.

Outro material de estudo como dopante para filmes finos de ZnO dopado é o boro (B) que também quando adicionado, melhora as propriedades óticas e elétricas dos filmes. No trabalho de Dias e Junior (2006) foram crescidos filmes de ZnO puro e dopado com Al e B utilizando a técnica de spray pirólise e foi observada uma melhora significativa na resistividade dos filmes tratados termicamente em relação aos sem tratamento térmico. Foram obtidas resistividades de $1,21 \times 10^{-2}$ e $6,97 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})$ para os filmes dopados com Al e B, respectivamente. Essa diminuição na resistividade após o tratamento térmico foi associada ao aumento da mobilidade e da densidade de portadores de carga e também pela dessorção de oxigênio nos contornos dos grãos os quais atuam como armadilhas para os elétrons livres. É importante ressaltar que apesar de terem sido obtidas baixas resistividades, valores menores que estes foram obtidos em outros trabalhos utilizando a técnica de *magnetron sputtering*, sendo esta uma evidência que a técnica de spray pirólise é menos eficiente neste contexto devido à grande densidade de defeitos presentes no material que é intrínseco a técnica de spray-pirólise. Para estes mesmos filmes com menores resistividades, os valores da transmitância ótica na região do visível foram muito

baixas em torno de 48%, sendo este um resultado contrário ao esperado. A energia do *gap* ficou em torno de 3,3 eV e não variou com o tipo de dopante.

Filmes de ZnO:Al também foram crescidos em substratos de vidro utilizando a técnica sol-gel, onde no trabalho de Kim e Tai (2007) foram investigadas as propriedades óticas e elétricas dos filmes em função da temperatura. A transmitância ótica foi maior que 86% para os filmes cujo tratamento térmico foi entre 500 e 650°C. Já para os filmes que receberam tratamento térmico de 700°C, a sua transmitância diminuiu. Segundo os autores, a baixa transmitância se deve à segregação do Al₂O₃ e a formação de poros durante o aquecimento de pós-deposição. O *gap* ótico aumentou com a temperatura de aquecimento pós-deposição e também foi observado o efeito Burstein-Moss com a adição do dopante. A resistividade dos filmes diminuiu com o aumento da temperatura de pós-deposição de 500 para 650 °C, e houve um aumento da condutividade e do tamanho do cristalito.

Filmes de ZnO crescidos em substrato de quartzo também apresentaram alta transparência e condutividade. A transparência ótica para o filme com 250 nm foi superior a 90% e a resistividade foi da ordem de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, sendo sugeridos por Yang *et al.* (2009) para serem usados como eletrodo condutor transparente, com aplicações em diodos emissores de luz e células solares.

Filmes de ZnO:Al também foram estudados por Ding *et al.* (2012), no qual foram crescidos sobre substratos de vidro, contendo uma camada resistente de silício com 20 nm de espessura, utilizando a técnica de *magnetron sputtering reativo* utilizando gás de argônio e hidrogênio onde foram investigadas suas propriedades estruturais e óticas acerca da porcentagem de hidrogênio inserida na câmara e também da temperatura do substrato. Com base nas imagens de AFM foi observado que a rugosidade superficial dos filmes diminuiu com a temperatura do substrato e também que a porcentagem de hidrogênio tem forte influência na rugosidade. Para todos os filmes a transmitância média ficou acima de 85%.

O efeito da dopagem de Al na morfologia da superfície dos filmes finos de ZnO crescidos por *magnetron sputtering* em substratos de vidro e silício foi estudado por Silva *et al.* (2013). Devido à adição do dopante, houve um aumento significativo na rugosidade superficial dos filmes depositados em ambos os substratos como pode ser visto na Figura 9, sendo esse aumento um mecanismo cinético de difusão da superfície. Tanto os filmes

puros quanto os dopados apresentaram alta transmitância, acima de 80%, e a energia do *gap* variou de 3,28 ZnO puro para 3,36 quando dopado. O aumento da energia do *gap* foi associado ao aumento da densidade de portadores.

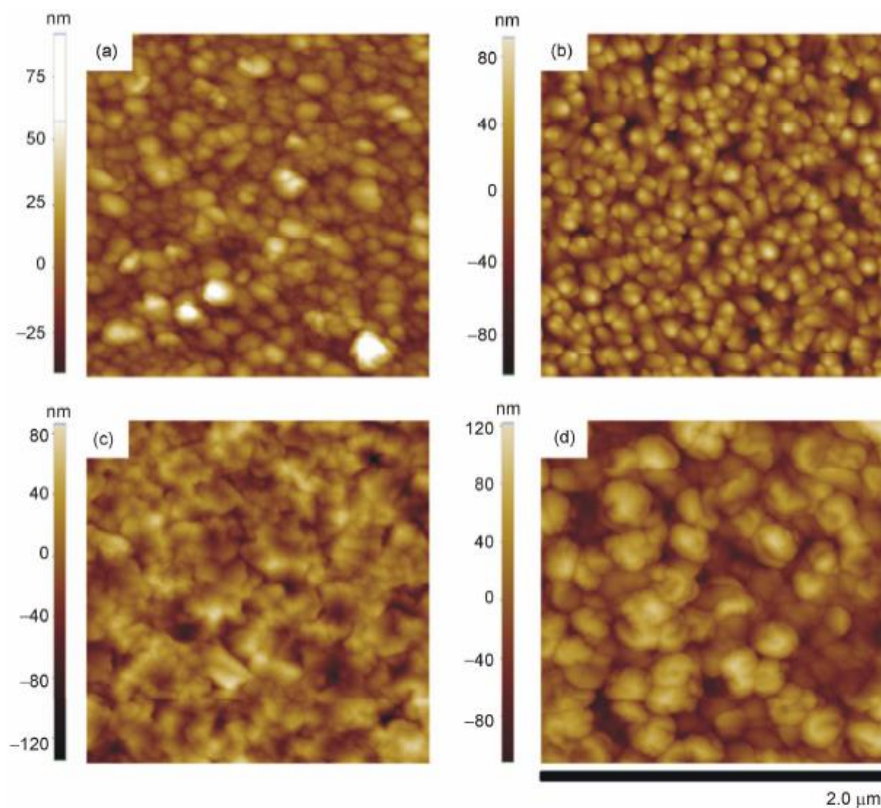


Figura 9. Imagens de AFM para os filmes de ZnO e ZnO:Al depositados em substratos de vidro e de silício. (a) ZnO (vidro), (b) ZnO:Al (vidro), (c) ZnO (Si) e (d) ZnO:Al (Si).

Filmes de ZnO também têm sido utilizados nas últimas décadas para a detecção de gases poluentes devido os mesmos apresentarem alta sensibilidade. Embora o ZnO puro seja um semicondutor catalicamente ativo, a sua sensibilidade pode ainda ser aumentada. Neste contexto, filmes de ZnO dopados com cromo (Cr) e rutênio (Ru), crescidos pelo método sol-gel, foram estudados para aplicações em detecção de propano, sendo investigadas a variação da sensibilidade em função da espessura do filme (Pozos *et al.*, 2013). Os filmes crescidos têm espessuras de 80, 120 e 180 nm. O padrão de DRX (Figura 10) para os filmes com espessura de 120 nm mostra que os filmes com ambos os dopantes apresentam a fase hexagonal *wurtizita* do ZnO, não sendo identificadas fases secundárias. Houve uma pequena variação no tamanho médio dos cristalitos de 16 nm quando dopados com Cr para 20 nm quando dopados com Ru.

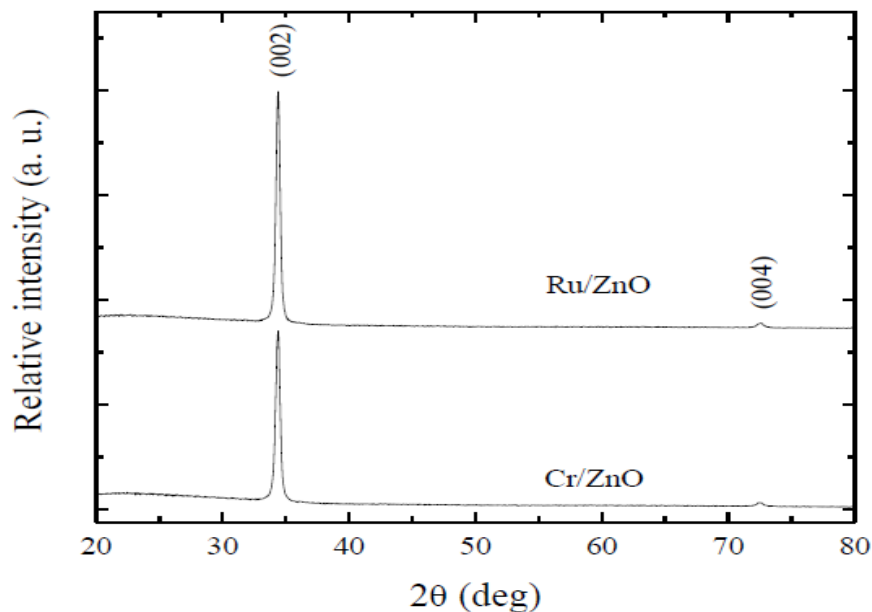


Figura 10. Padrões de difração de raios X dos filmes finos de ZnO:Cr e ZnO:Ru.

Foi observado que, quanto maior o número de imersões do filme na solução com o dopante, que de forma direta aumenta a espessura, maior será a sensibilidade do filme. Em todas as espessuras, a sensibilidade aumentou gradativamente com a temperatura, sendo essa responsável pela dessorção de oxigênio superficial no filme ZnO:Cr. A dessorção do oxigênio ocorre com o aumento da temperatura de operação, deixando a superfície do filme com menos defeitos (Pozos *et al.*, 2013).

Singh *et al.*, (2016) estudaram a influência da concentração de dopante nas propriedades óticas e estruturais de filmes finos de ZnO:Cr, crescidos em substratos de silício e vidro utilizando a técnica sol-gel, com o aumento da dopagem, o tamanho do cristalito foi reduzido bem como a transmitância média na região visível. Para os autores, quanto menor o tamanho dos grãos, maior o espalhamento ótico e menor transmitância.

2.3 O óxido transparente condutor (TCO) e suas aplicações

Os óxidos transparentes e condutores (TCO) são caracterizados por apresentarem uma elevada condutividade elétrica associada a uma elevada transmitância (acima de 80%) na região visível do espectro eletromagnético (Minami, 2005). Essas propriedades são de grande interesse da indústria para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos. Os TCOs têm um vasto campo de aplicabilidade tais como diodos emissores de luz (LEDs), monitores com tela plana, telas sensíveis ao toque, células solares, transistores transparentes entre outros. A escassez de materiais com estas propriedades, bem como as limitações das reservas minerais dos metais utilizados atualmente para estas finalidades levam a crescente busca por novos materiais que possam ser utilizados como TCO e que tenham melhores propriedades.

Os semicondutores apropriados para utilização como TCO na forma de filme fino devem ter uma elevada concentração de portadores (10^{20} elétrons/cm³) associada a uma elevada energia de *band gap*, usualmente maior que 3 eV (Minami, 2005). Os TCOs usualmente possuem propriedades de semicondutores tipo-n, os TCOs com propriedades semicondutoras tipo-p são raros e o primeiro estudado com esta propriedade foi o NiO crescido por pulverização catódica em 1993 (Sato *et al.*, 1993).

Os TCOs podem ser produzidos pelas mais variadas técnicas de deposição de filmes finos tais como pulverização catódica (*sputtering*), sol-gel, deposição química de vapor (CVD) spray pirólise, entre outros, (Ginley *et al.*, 2011; Gordon, 2000). Os TCO podem ser amorfos ou cristalinos, na fase amorfa a principal vantagem é o crescimento em baixas temperaturas e a facilidade para a deposição em grandes áreas. Porém, os materiais amorfos usualmente apresentam baixa condutividade e baixa transmitância na região do visível se comparado aos materiais cristalinos (Ginley *et al.*, 2011). Os materiais cristalinos também apresentam um maior controle dos sítios onde os átomos estão alocados (Sabino, 2017).

Os principais TCOs utilizados são o óxido de índio dopado com estanho (ITO – *Indium Tin Oxide*) e o óxido de estanho dopado com flúor (FTO – *Fluored Tin Oxide*), sendo estes destacados por apresentarem uma baixa resistividade e alta transparência (Granqvist, 2007). Comparando esses dois materiais o ITO possui uma maior condutividade, porém, possui um alto custo de produção, havendo assim a necessidade

de encontrar substitutos mais viáveis (Minami, 2005). Embora o FTO tenha resistividade maior que a do ITO, ele possui menor custo de produção, baixa toxicidade, melhor estabilidade térmica e melhor durabilidade química e mecânica (Gordon, 2000).

Atualmente a utilização de TCOs para a fabricação de produtos usando ITO se expandiu rapidamente, tornando esse um fato preocupante com relação a matéria-prima utilizada. Uma das preocupações é a disponibilidade futura do metal assim como o seu custo, visto que a disponibilidade do ITO é muito limitada, levando ao aumento significativo do custo da matéria-prima em um curto espaço de tempo. Outra preocupação é com relação a sua toxicidade (Bayraktaroglu *et al.*, 2008). Visando a possível escassez, alto custo de produção e toxicidade, as empresas e a comunidade científica estão em busca de outros materiais que possam ser usados como TCOs e que apresentam propriedades superiores as do ITO. Um material promissor para substituir o ITO é o ZnO que quando dopado apropriadamente pode apresentar uma alta condutividade e elevada transparência (Meljanac *et al.*, 2017).

Dentre os dopantes utilizados para induzir propriedades necessárias para um TCO no ZnO, o Al é um dos mais promissores. O ZnO dopado com Al se destaca por apresentar baixa resistência, elevada transmitância, não ser tóxico, alta estabilidade térmica, boa resistência a danos por plasma de hidrogênio e baixo custo de fabricação (Guo *et al.*, 2002; Kim 1997). Além do Al, outros elementos têm sido utilizados tais como o gálio (Ga), que também atua como um dopante doador (Meljanac *et al.*, 2017).

Os filmes finos de ZnO são quimicamente mais instáveis que os filmes de ITO e por consequência mais corrosivos. Estudos do ZnO dopado com gálio (Ga), cromo (Cr) e cobalto (Co) vêm sendo realizados com a finalidade de diminuir as desvantagens desse material em relação ao ITO.

2.4 Filmes finos

Um filme fino pode ser definido como um material preparado de forma que uma das suas dimensões é desprezível quando comparadas com as demais. Usualmente um filme fino consiste de uma película cuja espessura é menor que poucos micrômetros, e esta dimensão é muito menor que as demais dimensões do material. As propriedades dos filmes finos podem ser significativamente diferentes das propriedades observadas em amostras massivas, desta forma estes materiais têm sido bastante estudados e bastante utilizados na produção de dispositivos eletrônicos e graças aos avanços nesta área que foi possível desenvolver a compactação dos circuitos eletrônicos. Além disso, os filmes finos têm sido utilizados para revestimentos de superfície visando à proteção contra corrosão, contra o desgaste por atrito, contra temperaturas elevadas, entre outras aplicações (Freud, 2003).

O crescimento do filme pode ser caracterizado por estágios distintos. No primeiro estágio ocorre a adsorção das partículas e/ou átomos. O processo de adsorção pode ser de dois tipos, processo de adsorção física e processo de adsorção química, podendo estes serem diferenciados a partir da intensidade das interações atômicas. No segundo estágio ocorre a nucleação, no qual átomos ou moléculas adsorvidas vão colidindo entre si e formando os núcleos. Após a formação dos núcleos temos o fenômeno da coalescência, nesta etapa, os núcleos crescem e se juntam com outros núcleos formando assim uma superfície contínua (Ohring, 1992).

Existem vários mecanismos para o crescimento de filmes finos, dentre estes os modelos de ilha (ou Volmer-Weber), camada (ou Frank-Van der Merwe) e camada/ilha (ou Stranski-krastanov) são os mais estudados. O crescimento de ilhas acontece quando são formados pequenos aglomerados estáveis no substrato e esses por sua vez crescem em três dimensões formando ilhas. Esse modo de crescimento é favorecido quando os átomos ou moléculas que são aderidos ao substrato têm energia de adsorção E_a menor que a energia de ligação E_b ($E_a < E_b$) entre os átomos, ou seja, os átomos ou moléculas estão mais fortemente ligados entre si do que ao substrato. Usualmente estas ilhas são observadas em filmes metálicos e semicondutores quando crescidos em substratos de óxidos iniciais.

Características opostas ao crescimento do tipo ilha aparecem com o crescimento do tipo camada, no qual, os átomos estão mais fortemente ligados com o substrato do que entre si, ou seja, $E_a > E_b$. Neste modelo a extensão do menor núcleo estável ocorre fortemente em duas dimensões, formando folhas planas. O crescimento do tipo camada/ilha (ou Stranski-krastanov) é intermediário entre os dois modos básicos anteriores, neste caso após a formação de uma ou mais monocamadas, o crescimento da camada posterior se torna desfavorável, fazendo com que o crescimento do tipo ilha seja mais propício (Ohring, 1992). Um esquema representativo dos modelos básicos de crescimento de filmes finos pode ser observado na figura 11.

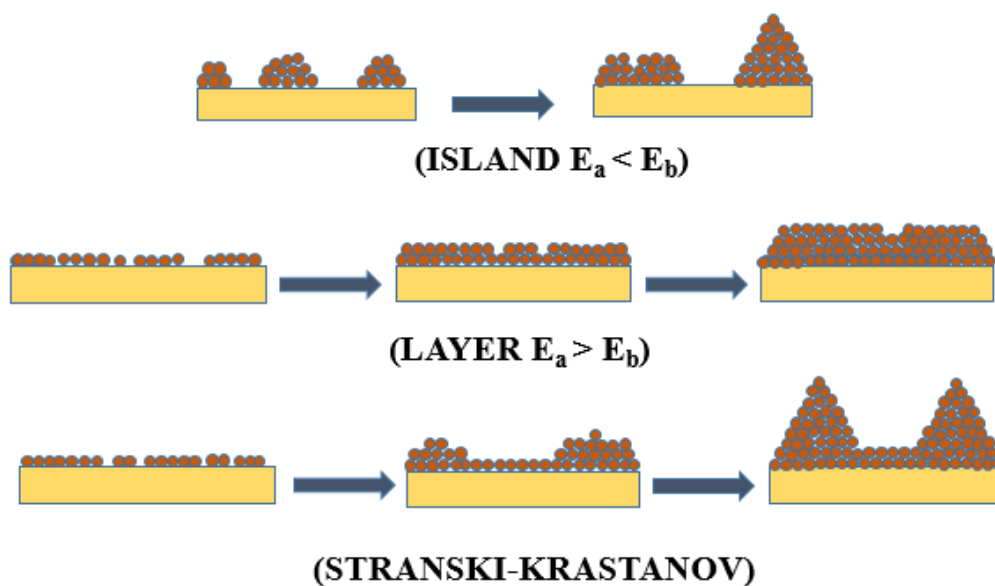


Figura 11. Representação esquemática dos modelos básicos de crescimento de filmes finos.

3. Metodologia

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos de preparação dos alvos, limpeza dos substratos, os parâmetros e processo de crescimento dos filmes e também as técnicas utilizadas para caracterização estrutural, ótica e elétrica dos filmes produzidos. Os filmes de ZnO:Al e ZnO:Cr foram crescidos diretamente sobre substratos de vidro e em substrato de vidro contendo Al como uma camada condutora para atuar como eletrodo inferior. Os substratos utilizados (lâminas de vidro da marca Kasvi) possuem dimensões de 26 x 75 mm e espessura de 1 – 1,2 mm.

3.1 Preparação dos alvos

Os alvos foram preparados utilizando reação do estado sólido, sendo utilizado como reagentes os óxidos metálicos com pureza igual ou superior a 99.8%. Os óxidos foram pesados estequiometricamente para obtenção de alvos dopados com 3% em ambos os casos. A massa pesada para preparação de cada alvo foi de 35 g. O pó foi homogeneizado utilizando acetona como solvente e prensado a 15 T uniaxialmente utilizando um pastilhador com 52 mm de diâmetro.

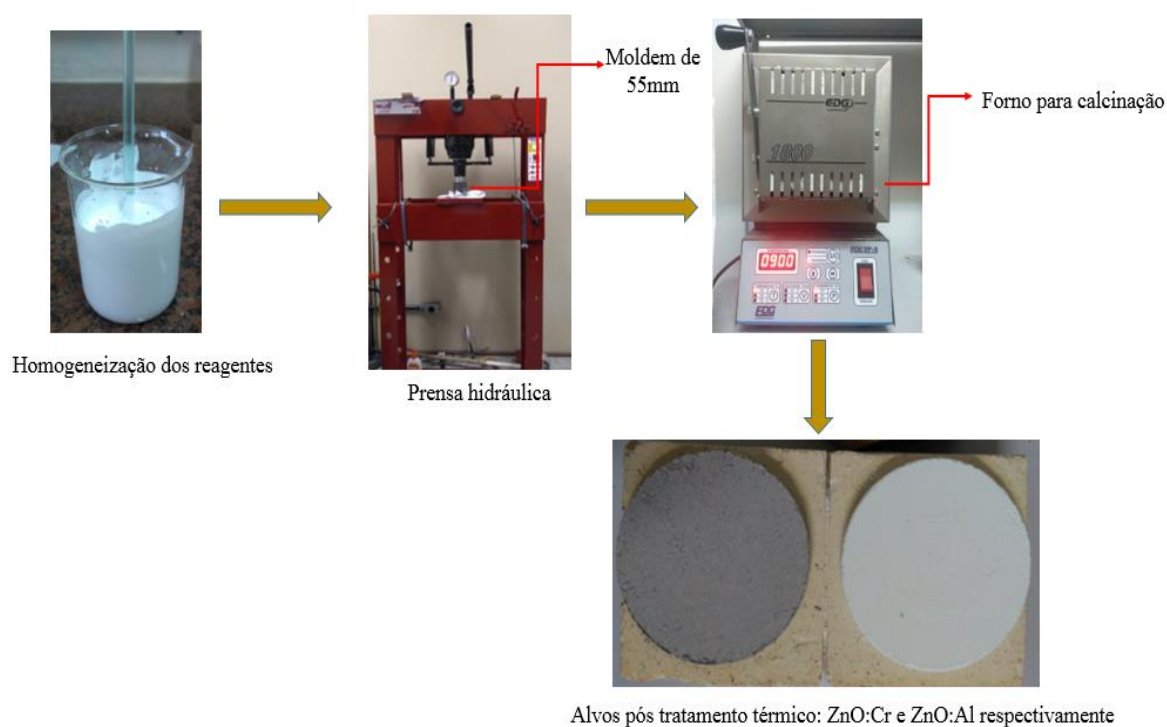


Figura 12. Esquema representativo da preparação dos alvos de ZnO:Cr e ZnO:Al.

Para compactação, as pastilhas foram submetidas a um tratamento térmico de 1000 °C por 6 horas. Após esse tratamento térmico os diâmetros medidos foram de 50,8 mm (ZnO:Al) e 51,5 mm (ZnO:Cr). Na Figura 12 pode ser visto um esquema representativo da preparação dos alvos.

3.2 Preparação dos substratos

Uma das principais etapas para o crescimento de filmes finos é a limpeza dos substratos, os quais devem apresentar superfície bem limpa, livre de qualquer tipo de contaminante, pois os contaminantes são responsáveis pela má aderência do filme e também atuam como centros de nucleação de defeitos. Para limpeza das lâminas de vidro foi utilizado um processo de limpeza derivado do processo RCA utilizado para limpeza de pastilhas de silício. A sequência de limpeza utilizada foi a seguinte:

1. Os substratos foram imersos em uma solução composta de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (4:1), conhecida como solução piranha, imersos por 10 minutos, estando a solução a uma temperatura de aproximadamente 90 °C para remoção de compostos orgânicos tais como gorduras na superfície do substrato;
2. As lâminas foram retiradas da solução piranha e lavadas em água corrente por 3 minutos e depois foram colocadas em um Becker contendo água destilada;
3. As lâminas foram imersas em uma solução de hidróxido de amônia, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) para a remoção de materiais orgânicos e metais presentes na superfície do substrato, ficando imersas nessa solução por 10 minutos a aproximadamente 70 °C;
4. As lâminas foram retiradas da solução descrita em 3 e lavadas em água corrente por 3 minutos e depois foram colocadas em um becker contendo água destilada;
5. As lâminas foram submetidas a uma última solução contendo ácido clorídrico $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) para remoção de compostos alcalinos e íons metálicos por 10 minutos a aproximadamente 70 °C;
6. As lâminas foram retiradas da solução descrita em 5 e lavadas em água corrente por 3 minutos e depois foram colocadas em um Becker contendo álcool isopropílico até instantes antes de serem colocados na câmara de deposição.

3.3 Deposição dos filmes

3.3.1 Técnica de deposição empregada

Para obtenção dos filmes finos foi utilizada a técnica de pulverização catódica (*sputtering*) a qual se destaca por produzir filmes com boas características. O *sputtering* é o processo pelo qual átomos ou moléculas de um material são ejetados de um alvo pelo bombardeamento de partículas com alta energia (Swann, 1988). Essas partículas com alta energia são geralmente íons de argônio que são inseridos na câmara de deposição com uma pressão de base da ordem de 10^{-6} Torr.

Após ser inserido o gás na câmara de deposição, é aplicada uma tensão que gera uma diferença de potencial entre o alvo (ânodo) e o cátodo produzindo uma descarga elétrica que é responsável por ionizar os átomos de Ar e produzir um plasma. Os íons de Ar^+ são acelerados na direção do alvo e por transferência de momento passam a arrancar átomos ou moléculas da superfície do alvo. Um esquema ilustrativo do processo de *sputtering* está representado na Figura 13. Os processos de *sputtering* são implementados com uso de fontes de potência em corrente contínua (*DC sputtering*) usados em alvos metálicos, e uma fonte de rádio frequência (*sputtering RF*) utilizando uma frequência de 13,56 MHz para aplicações em alvos isolantes ou refratários (Chapman, 1980).

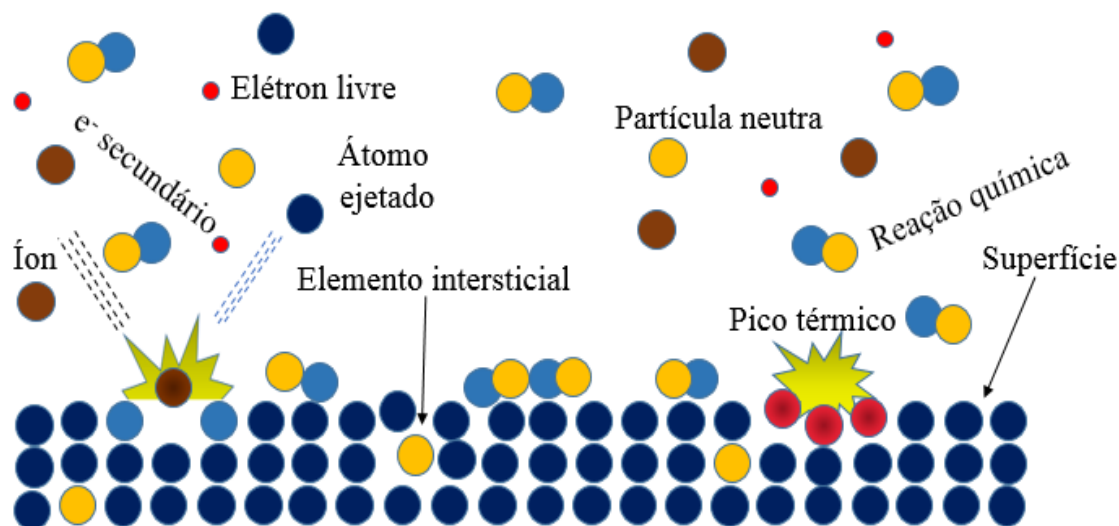


Figura 13. Representação do processo de deposição de filmes por *sputtering*. Íons de argônio Ar^+ (bolas marrons) formados após a colisão com elétrons livres (bolas vermelhas) são acelerados em direção ao ânodo devido à diferença de potencial, colidindo com os átomos do alvo (bolas azuis e laranja) podendo ocorrer reações químicas durante o processo.

A utilização da técnica DC *sputtering* para materiais isolantes ou semicondutores pode provocar um acúmulo de carga positiva na superfície do alvo, gerando assim uma redução na eficiência do processo de *sputtering*, podendo provocar até a extinção do plasma. Já na utilização da técnica *sputtering* RF, quando o potencial negativo é aplicado, os íons positivos são atraídos pelo alvo carregando-o positivamente, durante a alternância positiva da fonte, elétrons são atraídos à superfície do alvo descarregando o mesmo. Devido à constante descarga de elétrons, o alvo volta a assumir o papel de cátodo durante maior parte do processo. Dessa forma, é possível a produção de filmes a partir de alvos dos mais variados tipos, não dependendo da resistividade dos mesmos (Moura, 2010; Ohring, 1992).

Para que haja um aumento na eficiência da ionização e por consequência um aumento nas taxas de deposição, elétrons são confinados perto da superfície do alvo por meio de um campo magnético. Neste caso, a técnica é denominada *magnetron sputtering*, a qual foi utilizada para o crescimento dos filmes estudados neste trabalho. Outra consequência relevante do aumento do número de colisões que os elétrons secundários realizam com os átomos do gás é a redução da intensidade do bombardeamento eletrônico sobre o filme em crescimento, o que tem profundos efeitos sobre as propriedades do material depositado (Ramos, 1991). A figura 14 mostra uma ilustração de como os elétrons ficam confinados na região próxima ao alvo.

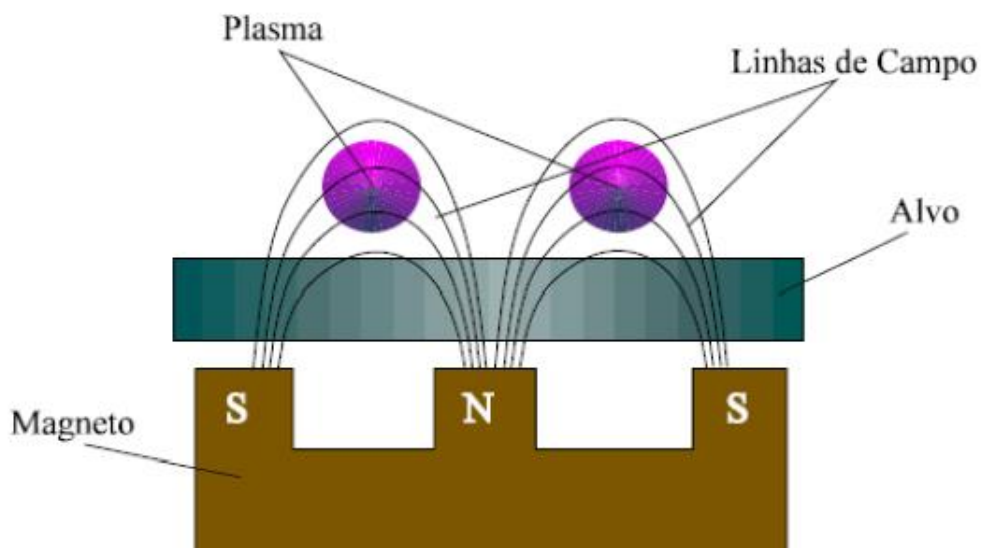


Figura 14. Ilustração das linhas de campo magnético gerado pelo ímã localizado no cátodo caracterizando a técnica *magnetron sputtering* (SILVA, 1999).

O sistema de *magnetron sputtering* utilizado para a realização deste trabalho é um sistema da *AJA International* localizado no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe (Figura 15).



Figura 15. Sistema de *magnetron sputtering* da *AJA International*, utilizado para o crescimento dos filmes. (1) Câmera de deposição. (2) *Load-lock* (3) Controle digital dos parâmetros de deposição. (4) Chaves para ligar e desligar o equipamento e as bombas de vácuo e o controle de temperatura.

3.3.2 Levantamento das variáveis de processo

Após a limpeza e instalação dos alvos a câmara de deposição foi evacuada por aproximadamente 3 h para que seja alcançado um vácuo da ordem de 10^{-6} Torr. Após o condicionamento da câmara foi feito um processo de limpeza nos alvos por um processo de *pré-sputtering* por três minutos, após este tempo, foram iniciadas as deposições da camada condutora, posteriormente os alvos foram trocados para deposição do ZnO:Al e ZnO:Cr, como mostrado na Figura 16.

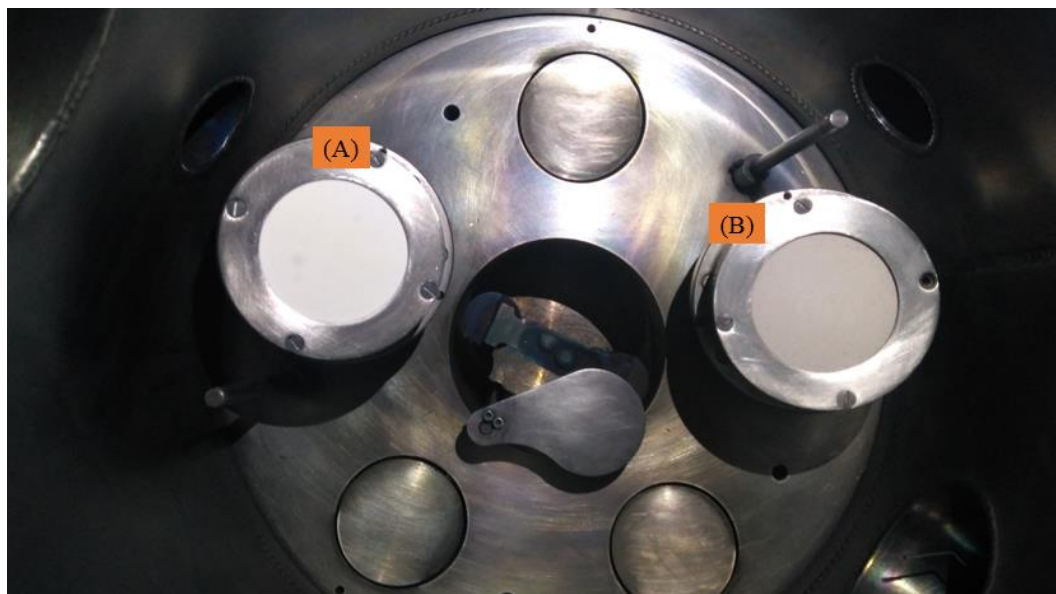


Figura 16. Alvos instalados na câmara de deposição. (A) alvo de ZnO:Al e (B) alvo de ZnO:Cr.

Assim, foram crescidos filmes de ZnO:Al e ZnO:Cr depositados diretamente sobre o vidro e sobre a camada condutora. Para crescer estes filmes foram utilizados sempre uma pressão de trabalho de 3 mTorr e uma potência RF de 100 W, análogo aos parâmetros utilizado por (Silva, 2015).

Inicialmente foram crescidos filmes com diferentes espessuras. Para isto, foram escolhidos cinco tempos de deposição diferentes, mantendo-se uma potência RF de 100 W e uma pressão de trabalho em 3 mTorr. Os tempos de deposição utilizados e as espessuras esperadas podem ser verificados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de deposição utilizados para crescer os filmes de ZnO:Al e ZnO:Cr variando a espessura do filme.

Espessura estimada (nm)	Tempo de deposição (s)
10	216
25	540
50	1080
75	1620
100	2160

Foram também obtidos filmes com espessuras estimadas de 50 nm em diferentes temperaturas dos substratos, sendo utilizadas as temperaturas de 100, 200, 300 e 400 °C.

3.4 Caracterização dos filmes obtidos

Para a caracterização dos filmes, foram utilizadas as técnicas de difração de raio X, reflectometria de raio X, espectroscopia na região do UV-Vis e medidas de corrente por tensão ($V \times I$). A técnica difração de raios X foi utilizada para determinar a estrutura cristalina, grau de cristalinidade, tamanho do cristalito e parâmetros de rede da célula unitária. A reflectometria de raios X foi utilizada para determinar a espessura experimental, a densidade de massa e a rugosidade dos filmes. A Espectroscopia na região do UV-Vis foi utilizada para análise da absorbância e transmitância do material assim como para calcular a energia de banda proibida. As curvas de $V \times I$ foram utilizadas para obter a resistência dos filmes assim como suas resistividades.

3.4.1 Difração de raio X

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Roentgen e eram assim chamados porque sua natureza era desconhecida na época. Ao contrário da luz comum, esses raios eram invisíveis, mas eles viajavam em linhas retas e filmagens fotográficas eram afetadas da mesma forma que a luz (Cullity, 2001). Os raios x são radiações eletromagnéticas da mesma natureza que a luz, mas com comprimento de onda muito mais curto. A unidade de medida dos raios x é o angstrom (\AA), e os raios x utilizados na difração têm comprimentos de onda situados aproximadamente na faixa de 0,5 - 2,5 \AA (Cullity, 2001).

A difração de raios X (DRX) é uma técnica que permite analisar as fases presentes em uma amostra, determinar a estrutura cristalina, a orientação preferencial do material, o valor do parâmetro de rede do reticulado cristalino, analisar defeitos na estrutura, etc. (Martin, 2010).

Para que aconteça o fenômeno da difração de raios X, é necessário que um feixe de ondas em fase, incida em um conjunto de obstáculos espaçados regularmente, sendo que este espaçamento entre os obstáculos seja da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente. A difração do feixe incidente pode ocorrer de duas formas, construtiva e destrutiva. Se a diferença de percurso entre as ondas no feixe difratado for um número inteiro do comprimento de onda, haverá uma interferência construtiva, ocorrendo assim os máximos de intensidade dos picos de difração conforme

Figura 17. Caso contrário a interferência será destrutiva. A condição para se obter interferência construtiva é dada pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.1)$$

sendo n um número inteiro e corresponde a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos raios X. Cada material possui um padrão de difração de raios X (DRX) caracterizado pela intensidade e localização dos picos (Kittel, 2006).

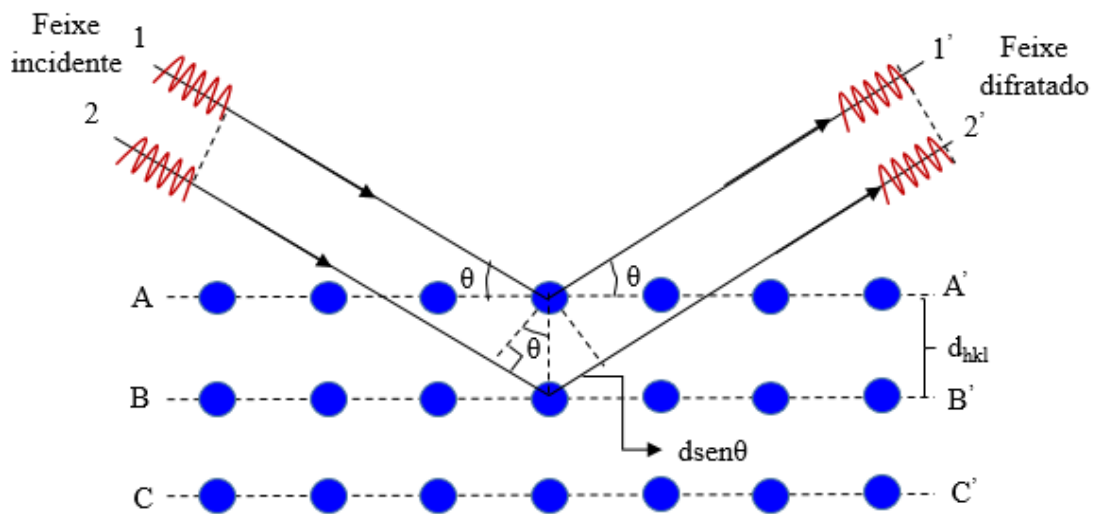


Figura 17. Condição para que os raios X que incidem sobre os planos cristalinos A e B com interferência construtiva satisfaçam a lei de Bragg.

A partir do espectro de difração de raios X é possível estimar o valor do parâmetro de rede c e também o tamanho de cristalito através da equação de Scherrer (Chaves, 2014):

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

Sendo λ o comprimento de onda da radiação incidente, β é o valor da largura a meia altura (FWHM) do pico e θ é o ângulo de Bragg. O fator 0,9 está associado ao formato esférico dos cristalitos.

Neste trabalho, o padrão de difração de raios X (DRX) dos filmes foi feito usando o difratômetro *EMPYREAN SERIES2* da *Panalytical* utilizando geometria Bragg-Brentano, localizado no Laboratório de Materiais e Magnetismo da Universidade Federal de Sergipe, campi Prof. Alberto Carvalho. O difratômetro possui um tubo de Cu com

radiação $K\alpha(\text{Cu}) = 1,5419 \text{ \AA}$ e foi empregado usando corrente de 40 mA e uma tensão de 40 kV. As medidas foram feitas no intervalo de 2Θ de 25° a 50° , com um passo angular 2Θ de $0,018^\circ$.

3.4.2 Reflectometria de raio X (XRR)

A reflectometria de raios X (XRR) é uma técnica bastante utilizada na caracterização de filmes finos. Esta consiste em examinar a intensidade dos feixes de raios X refletidos na superfície do filme fino, relacionando esta intensidade com a do feixe incidente através do vetor transferência de momento (Chanson, 1997).

A técnica de XRR é uma técnica não destrutiva que permite a obtenção da espessura de filmes finos e multicamadas independente da sua composição e cristalinidade, desde que possuam espessuras compreendidas entre 2 e 200 nm (Chanson, 1997; Pietsch, 2004). Além da espessura é possível estimar ainda densidade de massa, densidade eletrônica e rugosidade, independentemente da sua cristalinidade que pode ser cristalino ou amorfo. A reflectometria de raios X não é sensível a estrutura cristalina e depende apenas da densidade eletrônica do filme (Castro, 2010; Christiano, 2012).

Nessa técnica um feixe de raios X incide sobre a amostra com um ângulo rasante θ_r (ângulo entre o feixe incidente e a superfície do filme). A intensidade dos raios X refletidos specularmente pela amostra são medidos por um detector bidimensional com ângulo de abertura $2\theta_r$, gerando uma curva da intensidade refletida em função da posição angular ($I \times 2\theta_r$) (Christiano, 2012).

Para que seja verificada a reflexão total do feixe de raios X incidente, faz-se necessário que o ângulo de incidência seja menor que o ângulo crítico (θ_c) (ângulo limite para que ocorra a reflexão total) (Gibaud, 1999). Para que sejam observados os máximos de interferência, chamados de franjas *Kiessig*, o ângulo rasante θ_r seja maior que o ângulo crítico θ_c , fazendo com que os máximos de interferência das franjas observadas no gráfico de XRR resultem da interferência das ondas refletidas nas interfaces superior e inferior do filme (Silva, 2015). Uma ilustração da relação entre o ângulo de incidência (θ_r) com o ângulo crítico (θ_c) é mostrado na Figura 18.

As medidas de reflectometria de raios X (XRR) foram realizadas utilizando um difratômetro *Bruker D08 Advance*, usando radiação $\text{Cu-K}\alpha$, medidas com passo de $0,017^\circ$ operando com tensão de aceleração de 30kV e corrente 10 mA.

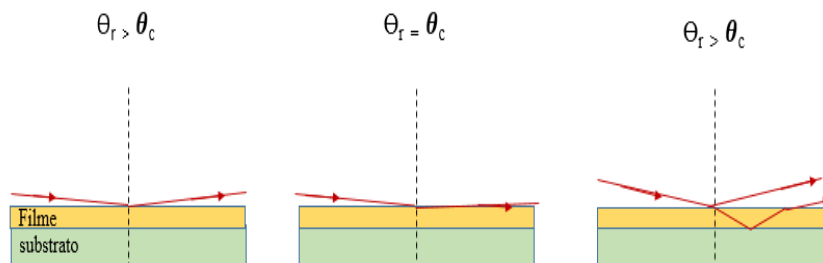


Figura 18. Esquema da relação entre o ângulo de incidência (θ_i) com o ângulo crítico (θ_c) para medidas de XRR.

3.4.3 Espectroscopia na região UV-Vis

A técnica de espectroscopia na região UV-vis é uma das técnicas utilizadas para caracterização óptica dos materiais, permitindo o estudo das propriedades de transmitância, absorbância e refletância. Esta técnica possibilita ainda a obtenção de outros parâmetros tais como coeficiente de absorção (α) e *gap* óptico (E_g) (Aspnes, 1982). As transições eletrônicas situam-se na região do ultravioleta (UV) até o infravermelho próximo (NIR), em virtude das transições eletrônicas estarem situadas nesta região do espectro eletromagnético, representado na Figura 19.

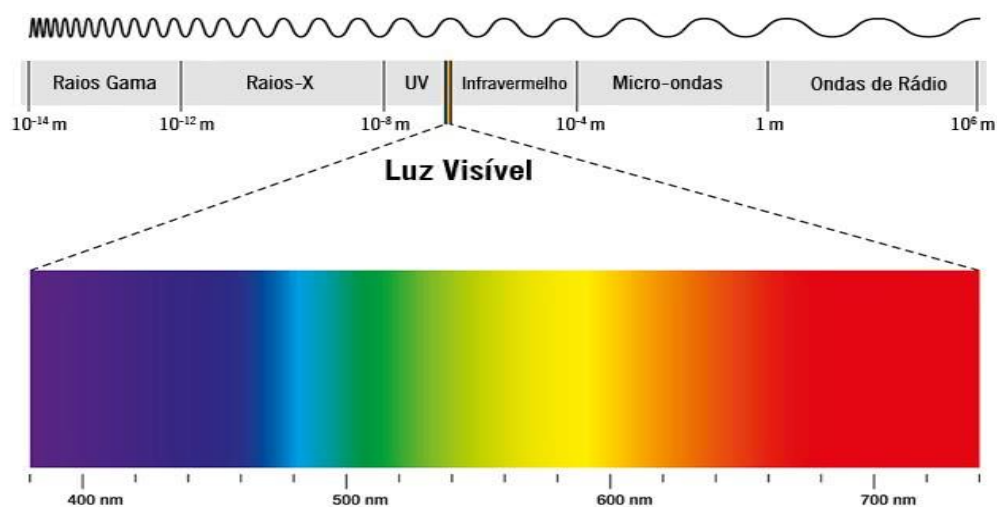


Figura 19. Espectro eletromagnético da luz com a região do visível em destaque. (<https://www.todamateria.com.br/espectro-eletromagnetico/>, acesso em 05/06/2018).

As medidas empregadas por esta técnica se dão através de um espectrômetro composto por uma fonte de radiação, que emite ondas eletromagnéticas de comprimentos característicos sobre a amostra e por um fotodetector que capta a intensidade da luz que atravessa a amostra. Para realização das medidas presentes neste trabalho, foi utilizado o espectrômetro UV-Vis VARIAN modelo CARY 50, conforme Figura 20. Os espectros foram obtidos nos modos de absorbância do substrato e filme fino na região espectral de 200 a 800 nm.

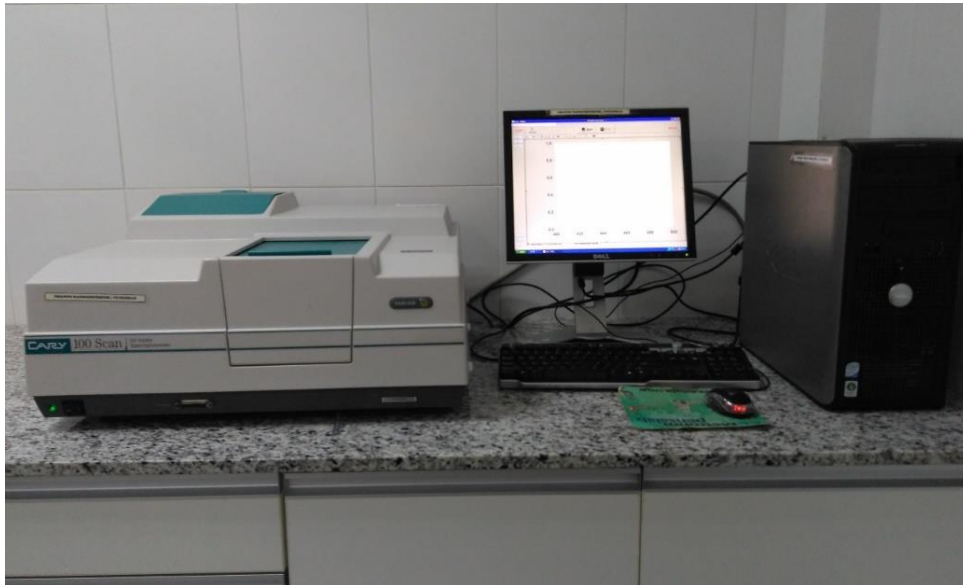


Figura 20. Espectrômetro UV-Vis VARIAN modelo CARY 50, localizado no Laboratório de corrosão e nanotecnologia (LCNT) da Universidade Federal de Sergipe.

Através das medidas de absorbância é possível estimar o *gap* óptico dos filmes. A energia do *gap* óptico E_g é um parâmetro importante para aplicações optoeletrônicas (Barbási, 1995). O valor do *gap* óptico dos filmes pode ser estimado a partir da equação de Tauc (Salehet *al.*, 2012):

$$(\alpha h\nu)^{1/r} = B(h\nu - E_g) \quad (3.3)$$

α é o coeficiente de absorção óptico dado por $(2,303)(\frac{A}{T})$, onde A é a absorbância e T é a espessura do filme, $E = h\nu$ é a energia do fóton, B é a constante para transições diretas dependente do índice de refração do material, massa efetiva do elétron e a velocidade da luz no vácuo e E_g é a energia de *gap* óptico do material. A energia do *gap* de um material está relacionada com a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o início da banda de condução, sendo essa a energia mínima necessária para que aconteça a transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução. Para os

semicondutores essas transições podem ocorrer na região de forte absorção, sendo para o ZnO na região com comprimentos de onda próximos de 400 nm. Quando ocorrem transições diretas entre a banda de valência e a banda de condução, assume-se $r = 1/2$, e para transições indiretas $r = 2$. Paraguay *et al.* (1999) relatou que os filmes de ZnO têm *gap* direto, assim na equação 3.3 assume-se o r das transições diretas.

A partir dos dados da equação 3.3 pode-se fazer o gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$. Mediante a extrapolação de $(\alpha h\nu)^2$ ou seja, $(\alpha h\nu)^2 = 0$ podemos obter a energia do *gap*, pois nesta condição $E = E_g$, sendo este considerado o mais exato (Park, 1997).

3.4.4 Obtenção das curvas I-V

As curvas I-V foram obtidas através do método das duas pontas, medindo as amostras na forma de capacitor, utilizando uma fonte/medida de tensão-corrente (SMU) Keysight B2901A como mostrado Figura 21.

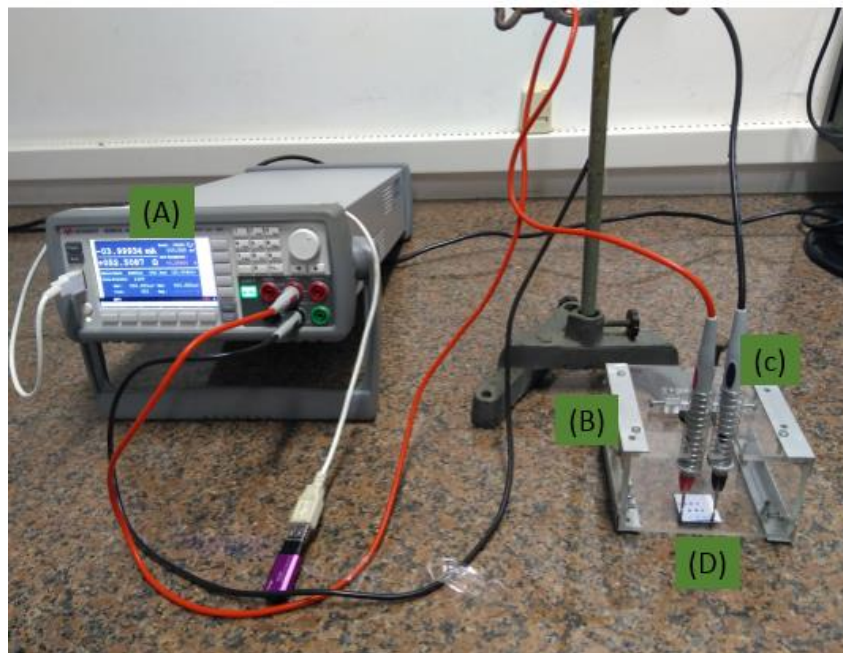


Figura 21. Esquematização do sistema para obtenção das curvas I x V. (A) fonte de tensão. (B) suporte para fixação das amostras e das pontas de medição (c). (D) Filme.

Para realização das medidas as amostras foram preparadas na forma de capacitores de placas paralelas segundo a arquitetura mostrada na figura 22. Os contatos elétricos

foram feitos sobre uma área circular (2 mm de diâmetro) dos filmes, através da deposição de um filme de 50 nm de alumínio.

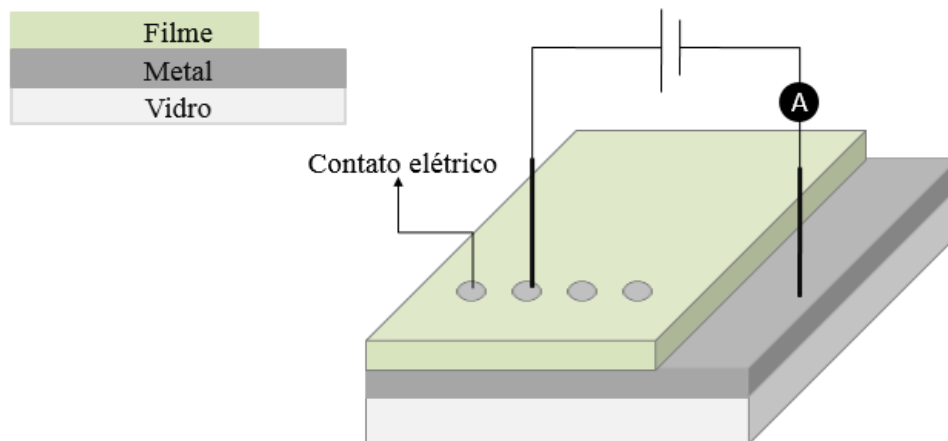


Figura 22. Esquema utilizado para crescer os filmes que foram caracterizados pelas medidas elétricas. Os contatos elétricos de alumínio são representados pelo Metal.

4. Resultados

4.1 Caracterização estrutural, ótica e elétrica dos filmes de ZnO dopados com Al e Cr depositados sobre o vidro e sobre o alumínio variando a espessura e a temperatura

4.1.1 Filmes de ZnO:Al crescidos sobre o vidro e sobre eletrodo de Al variando a espessura

Os filmes desta subseção foram obtidos à temperatura ambiente (30°C), variando o tempo de deposição entre 3min e 40s até 36min, sendo as espessuras esperadas entre 10 nm e 100 nm, sendo utilizados os tempos de deposição mostrado na Tabela 1 da seção 3.3.2 do capítulo 3, cujas espessuras foram estimadas a partir do trabalho desenvolvido por Silva, (2015). As discussões a seguir foram baseadas nestas espessuras teóricas.

Na Figura 23 pode ser visto o padrão de DRX dos filmes de ZnO:Al depositados sobre o vidro. É possível observar que, com exceção do filme de 10 nm de espessura, todos os outros filmes apresentaram pico de difração (002) que é o pico característico da fase hexagonal *wurtzita*, o qual foi indexado de acordo com o banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) PDF – 96-101-1259. A verificação apenas do pico referente ao plano (002) indica que os filmes aqui obtidos possuem uma orientação preferencial ao longo do eixo-c perpendicular à superfície do substrato (Kuchiyama *et al.*, 2011). Onde o eixo-c é a direção que contém a menor energia livre superficial (Fujimura *et al.*, 1993). É possível observar que acima da espessura de 25nm a intensidade do pico (002) aumenta.

Este aumento na intensidade do pico (002) com a espessura pode ser atribuído ao fato de termos uma maior quantidade de material para interagir com os raios X, tendo assim também um aumento no número de planos cristalinos paralelos que contribuem para a difração, Esse fato também justifica o não aparecimento do pico (002) para o filme com espessura estimada em 10nm, pois o mesmo não tem uma quantidade de material suficiente para difratar com interferência construtiva os feixes de raios X incidentes, impossibilitando assim a detecção do pico de determinado material pelo detector do difratômetro.

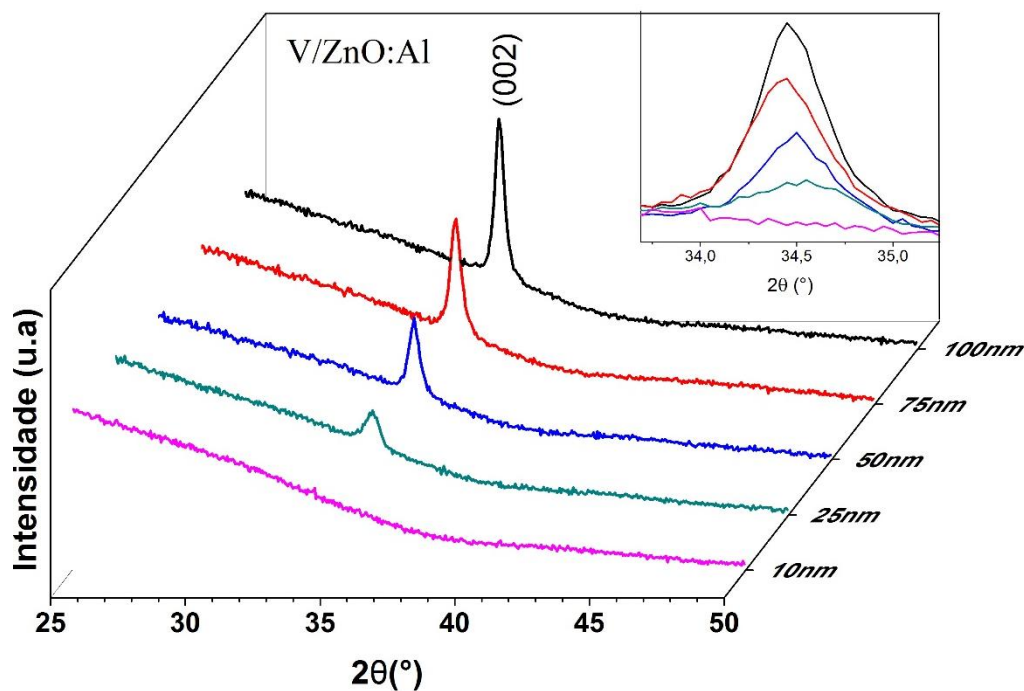


Figura 23. DRX dos filmes de ZnO:Al crescidos sobre o vidro variando a espessura. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da espessura.

Foi possível ainda observar que não houve presença de fase de nenhum outro material tal como Al_2O_3 e Al, indicando assim que os íons de Al^{3+} substituindo os de Zn^{2+} não alteraram a estrutura hexagonal *wurtzita* do ZnO. Porém, a utilização de uma outra técnica de caracterização é necessária para confirmação da incorporação deste material na estrutura. Pode ser observado ainda que a orientação preferencial independe da espessura (Lin *et al.* 2007).

Na Tabela 2 é observado que houve uma leve variação na posição do pico referente ao plano (002) para os filmes variando a espessura. Contudo, mesmo assim, a posição do pico de todos os filmes está bastante coerente com o valor do material em pó, $34,42^\circ$ para o ZnO. Pode ser observado ainda que à medida que a espessura do filme aumenta, a largura a meia altura (FWHM) sofre uma leve redução. Este é um indício de que o tamanho do cristalito também iria aumentar, tal previsão de aumento do cristalito pode ser comprovada na Tabela 2. Pois, quanto maior o tempo de deposição, o qual está diretamente relacionado com a espessura, mais tempo haverá para que ocorra o fenômeno da coalescência.

Tabela 2. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO:Al com diferentes espessuras crescidos sobre o vidro.

Espessura (nm)	2Θ (°) pico (002)	FWHM (°) PICO (002)	Tamanho do cristalito (nm)	I_(back)/I₍₀₀₂₎	Parâmetro de rede c (nm)
10	-	-	-	-	-
25	34,5026	0,51	16,13	0,83	0,5192
50	34,4836	0,47	17,65	0,68	0,5195
75	34,4311	0,45	18,33	0,57	0,5203
100	34,4640	0,41	20,05	0,50	0,5198

Na Figura 24, encontram-se os difratogramas dos filmes de ZnO:Al, variando a espessura, crescidos sobre o vidro contendo camada de Al como eletrodo inferior com espessura estimada em 50nm. Como pode ser visto, os filmes apresentam o pico (002) referente à fase hexagonal *wurtzita* do ZnO. A intensidade dos picos cresce com a espessura, assim como foi verificado nas amostras depositadas sobre o vidro o que já era esperado, pois quanto maior a quantidade de material, mais planos cristalinos têm a amostra para interagir com os raios X incidentes. Para estes filmes, foi detectado um outro pico em 38,784°, referente ao plano (111) do Al o qual foi indexado de acordo com o banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) PDF – 00-003-0932. Esse pico é referente à camada precedente de Al depositada sobre o vidro.

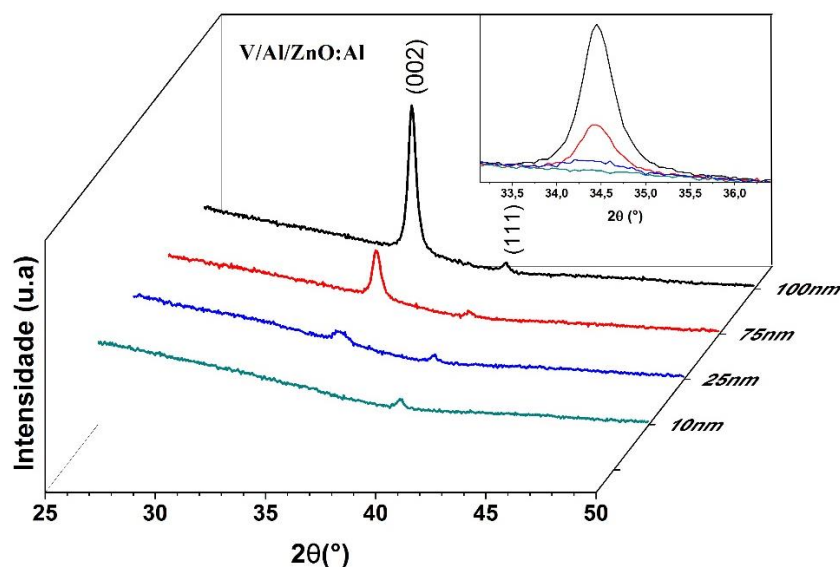


Figura 24. DRX dos filmes de ZnO:Al crescidos sobre o alumínio variando a espessura. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da espessura.

Na Tabela 3 é observado que para todos os filmes houve um deslocamento da posição pico (002) estando a posição do pico para os filmes com espessura estimada em 75 e 100 nm está concordante com a assinalada para a amostra em pó. A largura a meia altura dos filmes menos espessos foi bastante aumentada quando comparada com os valores dos filmes depositados sobre o vidro (tabela 2), indicando que para filmes menos espessos, o crescimento sobre o alumínio pode acarretar na deterioração da cristalinidade, justificada pela má formação dos cristalitos, como mostrado a partir dos resultados de $I_{(\text{back})}/I_{(002)}$.

Apesar do tamanho dos cristalitos terem aumentado com a espessura, para os filmes depositados sobre o vidro houve uma melhor resposta com relação à coalescência. Porém, foi evidenciada uma melhora significativa no grau de cristalinidade do filme mais espesso, indicando que a partir de determinada espessura, o substrato ajuda no grau de cristalinidade e ou orientação do filme. Para essa série de filmes não foi possível realizar o difratograma do filme com espessura estimada em 50 nm, ocasionado por problemas físicos na superfície do filme.

Tabela 3. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO:Al com diferentes espessuras crescidos sob o Al.

Espessura (nm)	2Θ (°) pico (002)	FWHM (°) PICO (002)	Tamanho do cristalito (nm)	$I_{(back)}/I_{(002)}$	Parâmetro de rede c (nm)
10	-	-	-	-	-
25	34,303	1,54	5,37	0,9228	0,5222
75	34,437	0,46	17,86	0,6344	0,5202
100	34,457	0,41	19,96	0,3626	0,5199

As análises de reflectometria de raio X foram utilizadas neste trabalho para determinação da espessura, densidade de massa e rugosidade dos filmes. Na Figura 25 são mostradas as curvas de XRR dos filmes de ZnO:Al crescidos sobre o vidro e variando a espessura. Como pode ser visto, nenhuma franja foi observada para o filme com espessura estimada em 10nm, sendo um indício de que não houve a formação de um filme compacto. Dessa forma, o modelo de crescimento do tipo Volmer-Weber foi favorecido, impossibilitando a determinação da espessura deste filme. Entretanto, faz-se necessária a utilização de alguma outra técnica de caracterização tal como a microscopia de força atômica (AFM) para confirmação do modelo de crescimento. Pode-se observar ainda que com o aumento do tempo de deposição é verificado a formação de franjas de interferência, as quais ficam mais bem definidas e também menos largas. Este é um indício de que a espessura do filme aumenta, concordando assim com o aumento da intensidade dos picos de difração.

Para a determinação da espessura, densidade de massa e rugosidade dos filmes, foi utilizado um software (GenX) bastante utilizado para refinamento de dados de XRR e com base nos ajustes das curvas foi possível determinar a espessura, densidade e rugosidade do filme. Na Figura 26 mostra o ajuste realizado para o filme de espessura estimada X nm a fim de ilustrar a obtenção dos resultados experimentais de cada um dos filmes estudados neste trabalho.

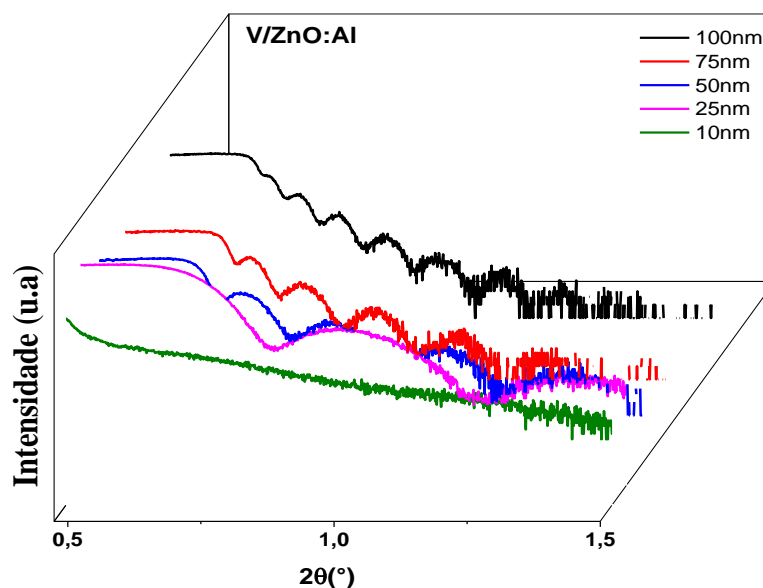


Figura 25. Curvas de reflectometria de raios X dos filmes de ZnO:Al crescidos em substratos de vidro variando a espessura.

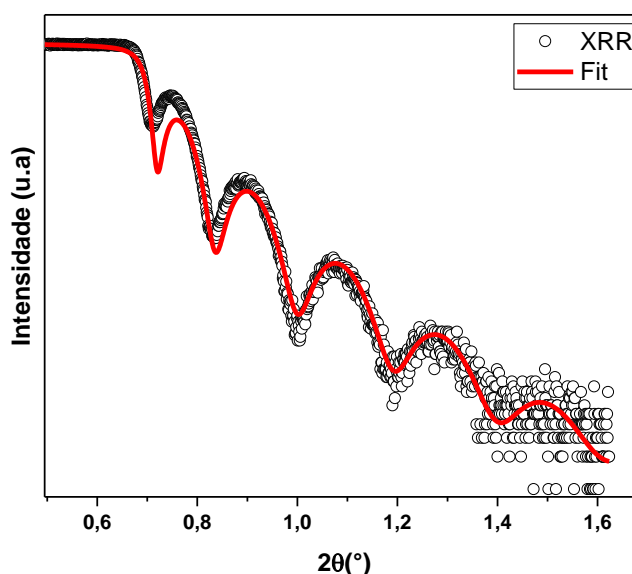


Figura 26. Ajuste feito no software GenX para calcular espessura, rugosidade e densidade de massa do filme de ZnO:Cr crescido em substrato de vidro a 200°C.

Na Tabela 4 são mostrados os valores da espessura experimental, densidade de massa e rugosidade obtidos através do ajuste feito no software GenX. As análises de XRR mostram que os filmes obtidos têm um valor experimental da espessura que difere do valor esperado. No entanto, estas divergências podem ser atribuídas às diferentes condições de preparação do alvo, tratando-se o alvo utilizado no trabalho de referência de um alvo sem dopantes. Além disso, as diferentes temperaturas de tratamento térmico provocam flutuações na taxa de deposição durante o processo de *sputtering*. Pode ser

observado ainda que à medida que a espessura aumenta, há um aumento na rugosidade do filme.

Tabela 4. Tempo de deposição (t), espessura (T), densidade de massa (ρm) e rugosidade (σ) dos filmes de ZnO:Al crescidos sobre o vidro.

Tempo (s)	T (nm)	ρm (g/cm^3)	σ (nm)
216	-	-	-
540	17,02	5,60	1,18
1.080	33,48	5,57	1,30
1.620	44,54	5,64	1,92
2.160	63,96	5,30	2,29

Apesar dessa diferença entre espessura nominal e experimental, é importante ressaltar que houve um comportamento linear da espessura com o aumento do tempo de deposição. Este comportamento linear pode ser visto na Figura 27, na qual é mostrado o gráfico da espessura em função do tempo de deposição.

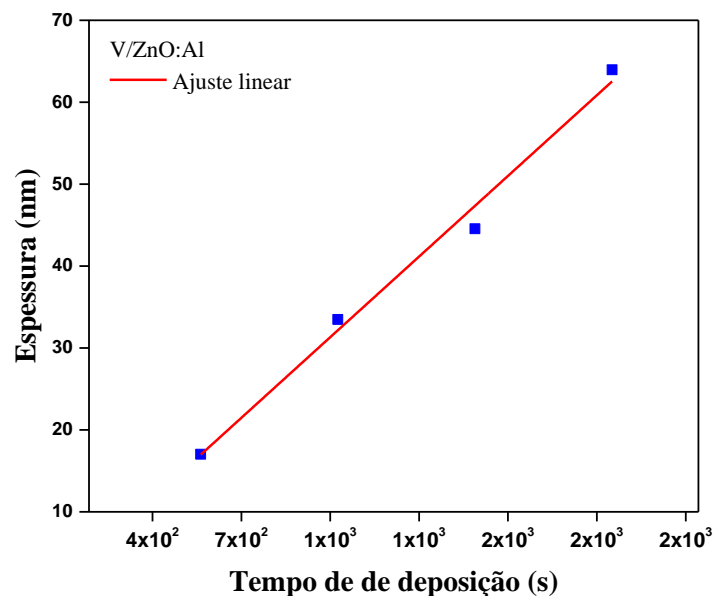


Figura 27. Gráfico da espessura em função do tempo de deposição para os filmes de ZnO:Al.

Na Figura 28 são mostradas as curvas de XRR dos filmes de ZnO:Al crescidos sobre o eletrodo de Al. Como pode ser visto, todos os filmes apresentaram franjas de interferência. É observado que as franjas apresentam pequenos desdobramentos, os quais

são ocasionados pelo efeito de interface, pois, para esses filmes crescidos sobre o eletrodo de Al, além da interface filme-vidro, existe a interface eletrodo-filme.

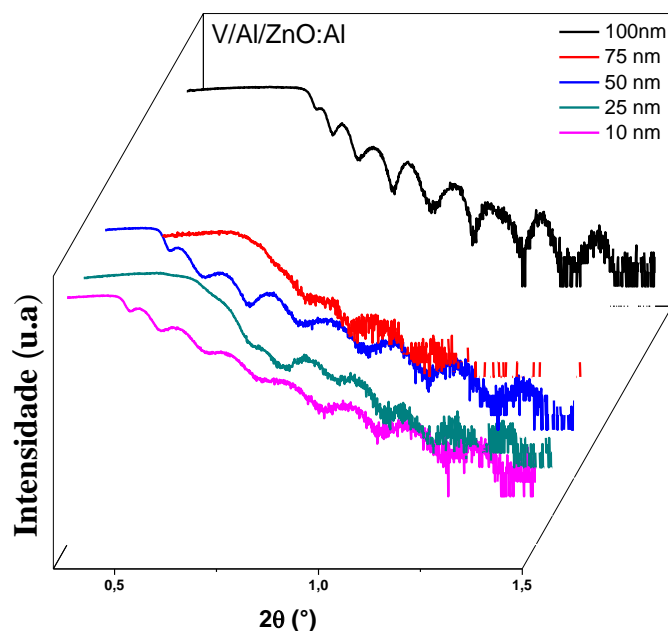


Figura 28. Curvas de reflectometria de raio X dos filmes de ZnO:Al crescidos em eletrodo de Al variando a espessura.

Na Tabela 5 são mostrados os valores da espessura experimental, densidade de massa e rugosidade dos filmes de ZnO:Al crescidos sobre eletrodo de Al. Como pode ser visto, à medida que o tempo de deposição aumenta, a espessura também aumenta assim como nos filmes depositados diretamente sobre o vidro. Para os filmes com espessuras estimadas em 50 nm e 75 nm as espessuras experimentais foram bem próximas, isso pode ter ocorrido devido a essas espessuras estarem bem próximas da espessura do eletrodo assim como pela má formação ou por condições externas aos parâmetros de deposição do filme.

Tabela 5. Tempo de deposição (t), espessura (T), densidade de massa (ρ_m) e rugosidade (σ) dos filmes de ZnO:Al crescidos sobre o eletrodo.

Tempo (s)	T (nm)	ρ_m (g/cm ³)	σ (nm)
216	7,00	4,40	1,41
540	17,76	5,25	1,84
1.080	44,67	4,33	1,31
1.620	44,50	5,54	1,76
2.160	63,57	5,60	1,92

A dependência da transmitância óptica dos filmes de ZnO:Al com diferentes espessuras pode ser observada na Figura 29. Como pode ser visto, há uma redução na transmitância quando aumentamos a espessura. Isso se deve ao fato do aumento da quantidade de portadores, os quais absorvem a radiação incidente. A transmitância média na região do visível ficou na faixa entre 82 e 98 %, sofrendo grande influência da espessura do filme.

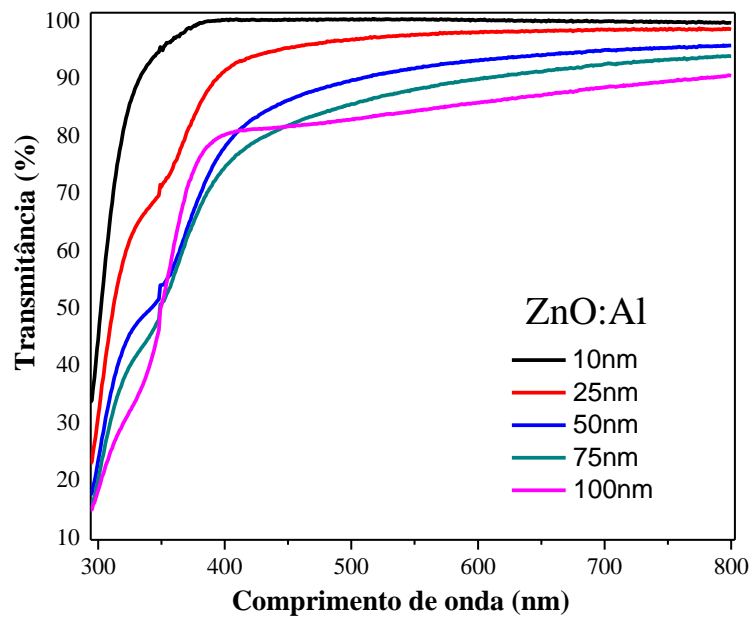


Figura 29. Curvas de transmitância em função do comprimento de onda variando a espessura dos filmes.

Na faixa do visível, a alta transmitância está relacionada com as energias de fótons para valores de energia entre 1,7 e 3,1 eV (Lunas, 2009), onde os fótons não são absorvidos, tendo em vista que o gap ótico de ZnO e ZnO:Al estão acima desse valor de energia.

Na Figura 30 podem ser vistas as curvas de $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ utilizadas para calcular o *gap* ótico de todos os filmes a partir da equação 3.3. A energia da banda proibida dos filmes foi obtida através das curvas de transmitância, assumindo-se transição direta entre as bandas de valência e de condução (Lopes, 2016).

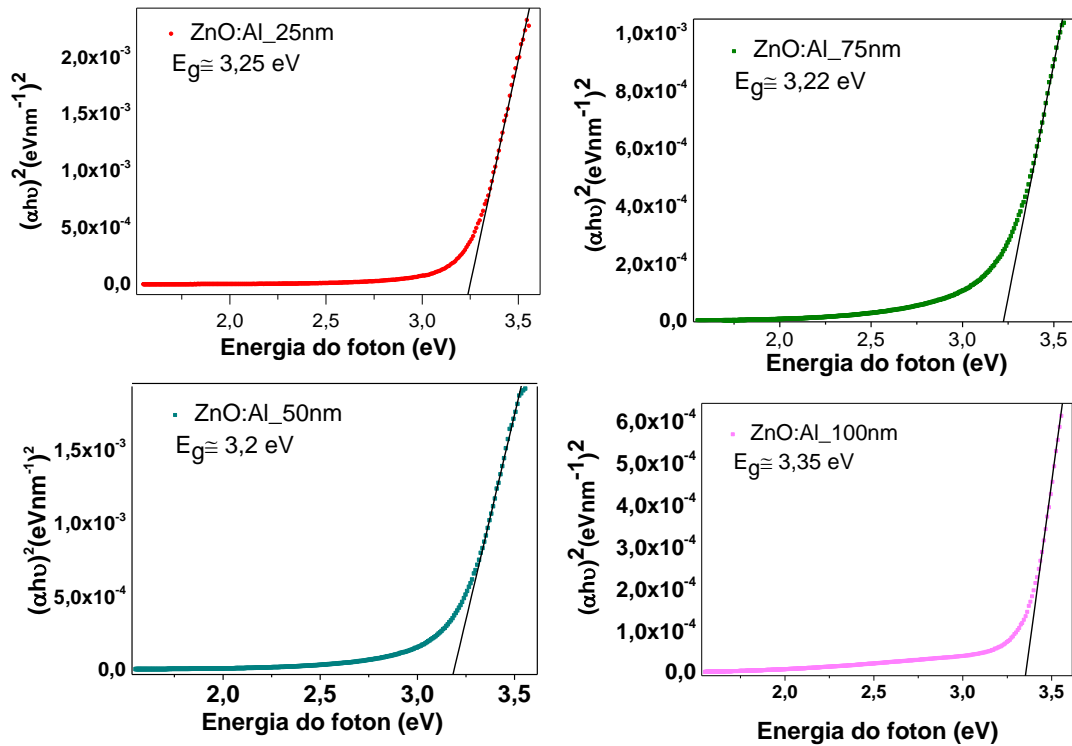


Figura 30. Extrapolação do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ na parte do espectro correspondente a $\alpha h\nu = 0$, para o filme de ZnO:Al.

A energia do *gap* dos filmes de ZnO:Al crescidos à temperatura ambiente e variando a espessura variaram de 3,20 a 3,35 eV, sendo esta uma variação pequena, mas que satisfaz a lei de Lambert Beer, considerando que a variação da espessura também foi pequena. Na literatura, existem vários trabalhos mostrando que as propriedades dos filmes são influenciadas por suas espessuras, assim como os trabalhos publicados por Yu, Ma, *et al.* (2005). O filme com espessura estimada em 10 nm foi desconsiderado para esta análise, pois o mesmo não havia quantidade de material suficiente para que formasse um filme compacto e assim chegasse a alguma conclusão quanto à energia do *gap* para esse filme.

Na Figura 31 são mostradas as curvas IxV para os filmes de ZnO:Al com espessuras estimadas em 50, 75 e 100nm. Como houve muita variação durante as medidas dos filmes com espessuras estimadas em 10 e 25 nm, provavelmente pela não uniformidade da camada do filme, o que é esperado pois estes filmes foram depositados em um intervalo de tempo muito curto, não foram feitas análises das medidas elétricas nesses filmes. Como pode ser visto na Figura 31, há um comportamento linear das curvas de IxV que é um comportamento esperado quando se observa a lei de Ohm.

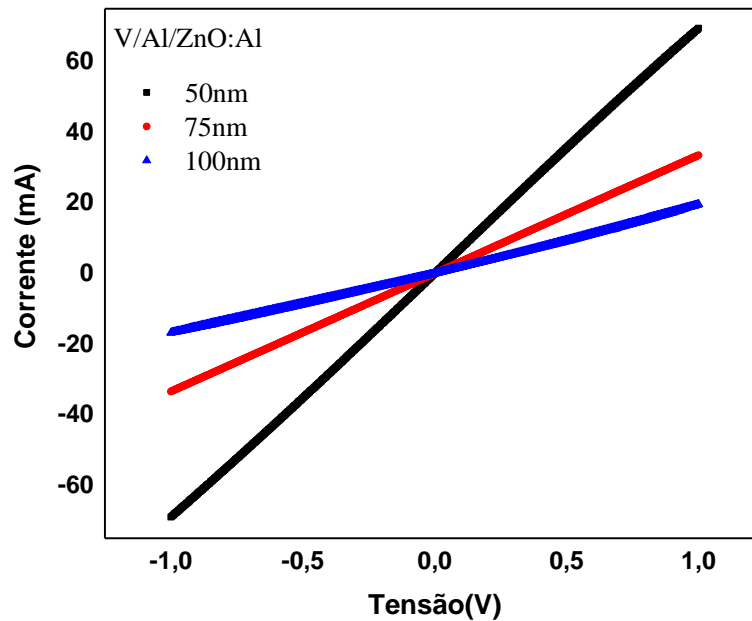


Figura 31. Curvas de VxI para os filmes de ZnO: Al com espessuras de 50, 75 e 100nm.

Através do inverso do coeficiente angular obtido pelo ajuste linear das curvas de VxI mostradas na Figura 31 foi obtida a resistência dos filmes. Como pode ser visto com base no gráfico de RxT, sendo T a espessura do filme (Figura 32), a resistência aumenta linearmente com espessura satisfazendo assim a Lei de Ohm dada por:

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (3.4)$$

onde R é a resistência, ρ é a resistividade elétrica do material, L foi considerado como a espessura (T) do filme e A é a área do contato utilizado.

No insert da Figura 32 pode ser visto o comportamento da resistividade em função do inverso da espessura, observando-se que à medida que a espessura vai aumentando, o seu inverso diminui e por consequência a resistividade aumenta. O inverso da espessura apresenta também um comportamento linear com a resistividade, satisfazendo assim a Lei de ohm.

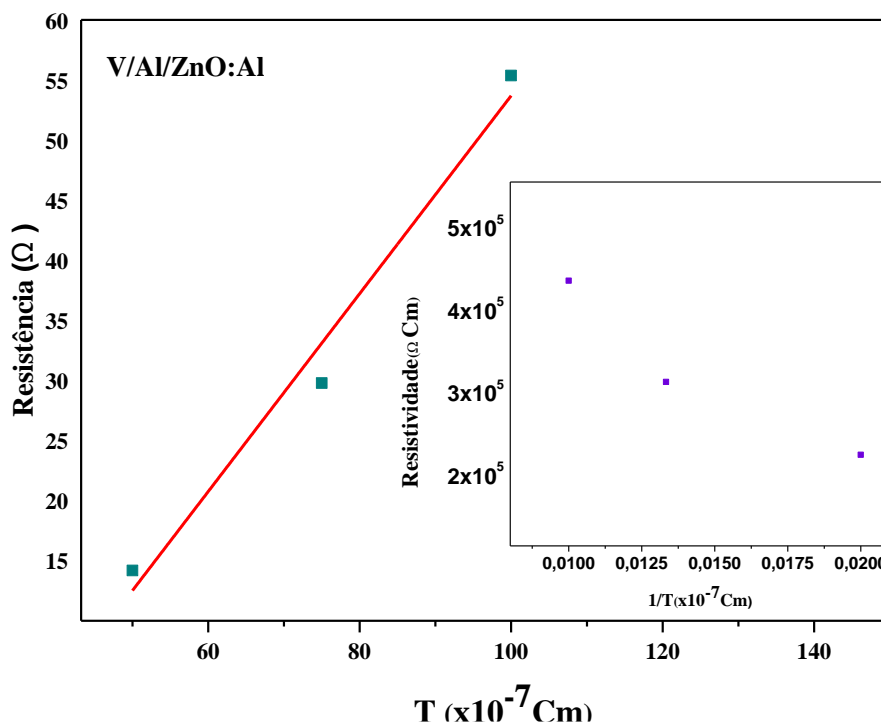


Figura 32. Curvas de $R \times T$ para os filmes com espessura de 50, 75 e 100 nm. No insert é mostrado o comportamento da resistividade em função do inverso da espessura.

Foi observado a partir das medidas de DRX que os filmes de ZnO:Al variando a espessura apresentaram a fase hexagonal *wurtzita* do ZnO. Foi observado ainda um aumento na intensidade do pico (002), podendo este ser associado a uma melhora na cristalinidade dos filmes com a espessura, assim como a um aumento no tamanho dos cristalitos. Foi possível verificar a espessura experimental, assim como a densidade de massa e a rugosidade dos filmes utilizando reflectometria de raios X. A partir das medidas de UV-Vis foi observada a alta transmitância dos filmes assim como leve redução na transmitância com a espessura. As medidas de IxV mostraram comportamento ôhmico dos filmes.

4.1.2 Filmes de ZnO:Al crescidos sobre o vidro e sobre camada de Al variando a temperatura do substrato

Os filmes desta subseção foram mantidos por um tempo de deposição fixo de 18 min esperando-se obter filmes com 50 nm de espessura. A temperatura do substrato foi variada em 100°C, 200°C, 300°C e 400 °C.

A Figura 33 mostra que todos os filmes crescidos sobre o vidro variando a temperatura do substrato apresentaram o pico característico da fase hexagonal *wurtzita*

do ZnO. É observado que o aumento da temperatura provocou um aumento na intensidade deste pico (002), ao qual podem ser atribuídos uma melhora na cristalinidade destes filmes, e a um aumento da difusão superficial das partículas adsorvidas ao substrato (Li *et al.* 2009). Estes resultados indicam que filmes crescidos à temperatura de 400°C apresentam uma melhor cristalinidade e densidade.

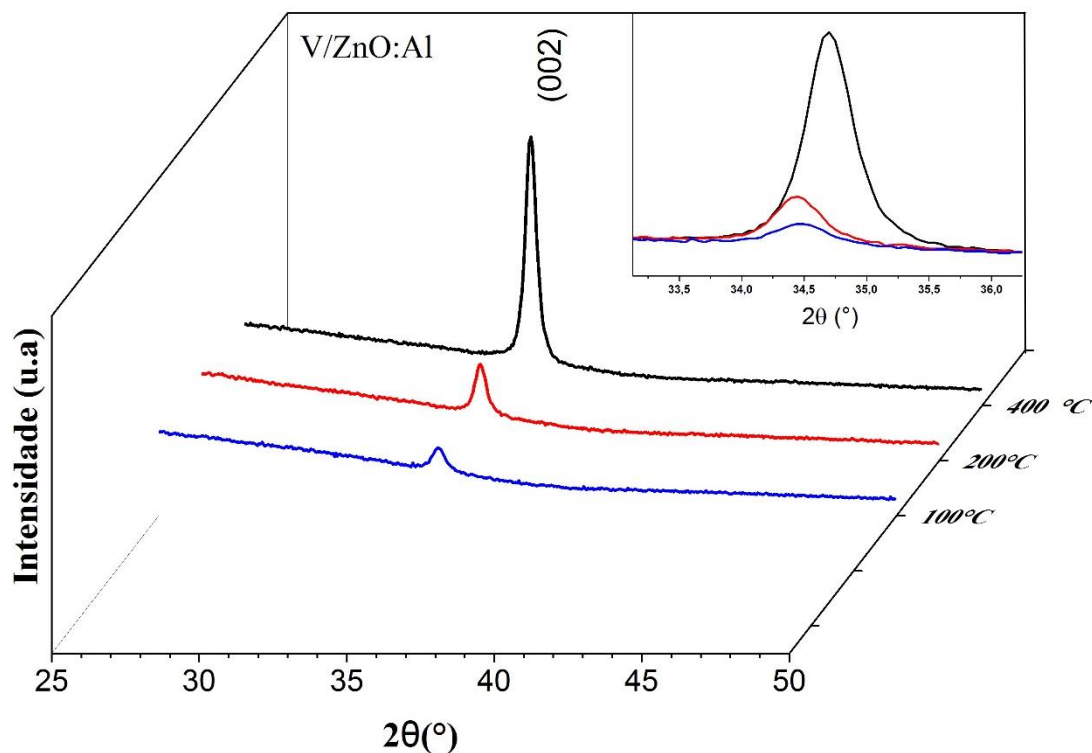


Figura 33. DRX dos filmes de ZnO:Al crescidos sobre o vidro variando a temperatura. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da temperatura do substrato.

A Tabela 6 mostra que com o aumento da temperatura há uma melhora significativa na cristalinidade dos filmes, podendo ser observada a razão entre a intensidade do background e intensidade do pico (002), $I(\text{back})/I(002)$. Em contrapartida há um deslocamento na posição do pico (002) quando o filme foi crescido a 400 °C, acarretando em uma diminuição do tamanho do cristalito. Neste caso, imagens de AFM também são necessárias para a confirmação do tamanho do cristalito. Não foram observadas mudanças significativas no parâmetro de rede c .

Tabela 6. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO:Al crescidos sobre o vidro com diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	2 θ (°) pico (002)	FWHM (°) PICO (002)	Tamanho do cristalito (nm)	I _(back) /I ₍₀₀₂₎	Parâmetro de rede c (nm)
100	34,45	0,5457	15,23	0,7617	0,519
200	34,43	0,3946	21,06	0,5825	0,520
400	34,70	0,4261	19,52	0,2435	0,516

Na Figura 34 pode ser visto que apenas os filmes depositados nas temperaturas de 100°C, 200°C e 300°C apresentam o pico referente à fase hexagonal *wurtzita* do ZnO. Além disso, observa-se que para as temperaturas de 100°C e 200°C houve um aumento significativo na intensidade do pico (002), porém, para a temperatura de 300°C a intensidade foi reduzida. Temperatura acima de 200°C, pode ocasionar um grau de desordem maior nos átomos adsorvidos, principalmente pela presença do eletrodo. Em adição, altas temperaturas ocasionam a deterioração da cristalinidade dos filmes, como observado no difratograma do filme depositado à 400°C.

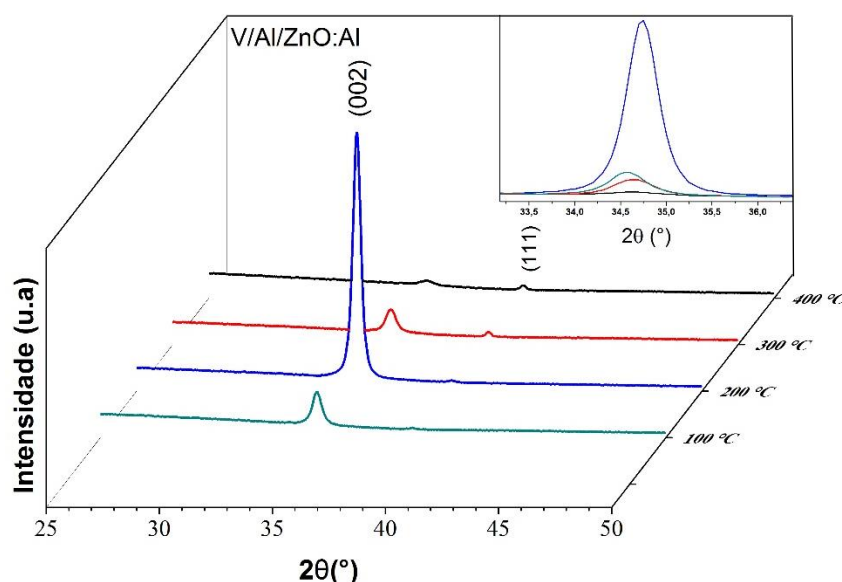


Figura 34. DRX dos filmes de ZnO:Al crescidos sobre o Al variando a temperatura. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da temperatura do substrato.

Como pode ser visto na Figura 34 houve uma deterioração da cristalinidade para os filmes crescidos com temperaturas acima de 200°C. A deterioração ocorrida para temperaturas acima de 200°C decorre da camada de Al colocada sobre a superfície do substrato, a qual pode ter se misturado com o material do filme. Dessa forma, a quantidade de íons de Al^{3+} é aumentada, provocando a substituição dos íons de Zn^{2+} . Quando se aumenta a dopagem até um valor limiar que depende dos parâmetros de deposição, a orientação preferencial ao longo do plano (002) pode sofrer forte influência dos parâmetros utilizados. Com isso, o filme de Al depositado no substrato pode ser deteriorado ou apenas sofrer uma desordem devido ao aumento de temperatura. Por consequência, uma desordem foi gerada na orientação dos cristais de ZnO:Al, resultando na deterioração da cristalinidade do filme. Pode ser observado também com base no pico referente ao plano (111) do Al que houve um aumento em sua intensidade quando a temperatura foi aumentada. Ou seja, o pico (002) diminui em intensidade enquanto que o pico do eletrodo aumentou, sendo este mais um indício de que outro material está ganhando orientação ao invés do ZnO. Dessa forma, filmes de boa qualidade podem ser crescidos sobre camada de Al apenas até a temperatura de 200°C.

Na Tabela 7 é possível verificar que para todos os filmes depositados sobre o Al com diferentes temperaturas houve um leve deslocamento da posição do pico (002) para ângulos maiores, quando comparado com a posição do pico para o material puro. Este deslocamento além de influenciar diretamente no tamanho dos cristalitos, pode ainda está relacionado com o estado de tensão em que se encontra o filme. É observado ainda que o filme crescido a 200°C apresenta o maior tamanho de cristalito assim como a melhor cristalinidade.

Tabela 7. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO:Al crescidos sobre o Al com diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	2Θ (°) pico (002)	FWHM (°) PICO (002)	Tamanho do cristalito (nm)	I_(back)/I₍₀₀₂₎	Parâmetro de rede c (nm)
100	34,57	0,5024	16,55	0,420	0,518
200	34,73	0,3864	21,52	0,081	0,515
300	34,63	0,5356	15,53	0,482	0,517
400	34,561	1,0796	7,70	0,838	0,518

As curvas de reflectometria para os filmes de ZnO:Al crescidos sobre substratos de vidro a diferentes temperaturas são mostradas na Figura 35. As espessuras, a densidade de massa e a rugosidade foram extraídas através das análises de XRR feitas no GenX. Pode ser visto que as curvas de refletividade para as temperaturas de 100°C, 200°C e 400°C exibiram franjas mais intensas e nítidas. Por outro lado, a curva para a temperatura de 300°C exibiu franjas menos intensas e nítidas. As franjas ficaram mais definidas e menos largas para o filme depositado à 200°C sendo este o filme que apresentou maior espessura.

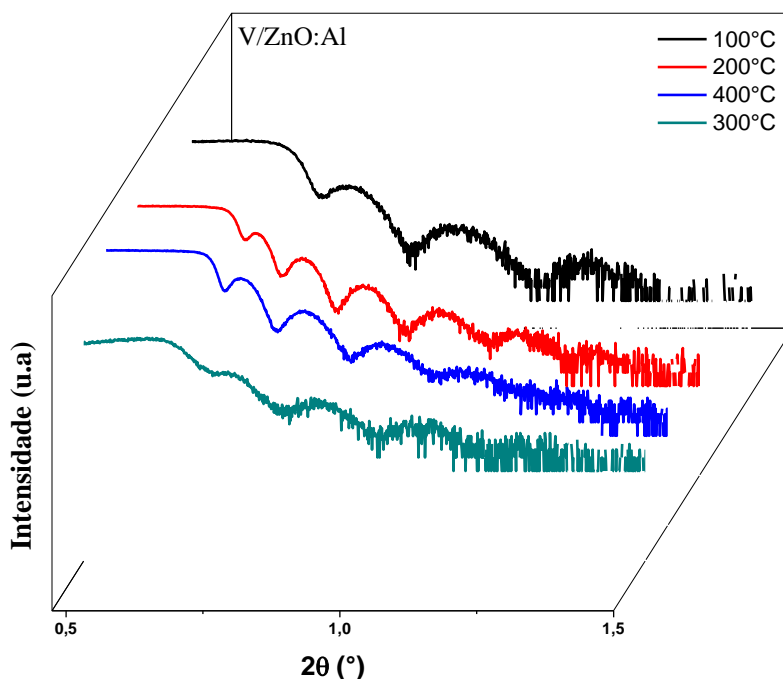


Figura 35. Curvas de reflectometria de raios X (XRR) para os filmes de ZnO:Al crescidos em substratos de vidro a diferentes temperaturas.

Na Tabela 8 encontram-se as espessuras experimentais, densidade de massa e rugosidade dos filmes de ZnO:Al crescidos sobre o vidro. Apesar de todos os filmes terem sido crescidos com um mesmo tempo de deposição, houve flutuações no valor da espessura dos filmes obtidos, possivelmente devido a flutuações na taxa de deposição com a elevação da temperatura. O filme depositado a 200°C foi que apresentou espessura bastante próximo do valor nominal.

Tabela 8. Espessura (t), densidade de massa (ρm) e rugosidade (σ) dos filmes de ZnO:Al crescidos com substrato de vidro a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	T (nm)	ρm (g/cm ³)	σ (nm)
100	29,77	5,45	2,06
200	49,01	5,46	2,19
300	34,29	5,50	0,91
400	41,24	5,73	2,05

Na Figura 36 podem ser vistas as curvas de transmitância óptica dos filmes com espessuras estimadas em 50 nm de ZnO:Al depositados a diferentes temperaturas. Com a variação da temperatura, a transmitância variou apenas entre 83 e 90. Porém, quando comparado com a transmitância do filme de mesma espessura depositado a temperatura ambiente (86%), percebe-se que não é vantajoso crescer filmes com diferentes temperaturas, tendo em vista, a concordância de valores de transmitância.

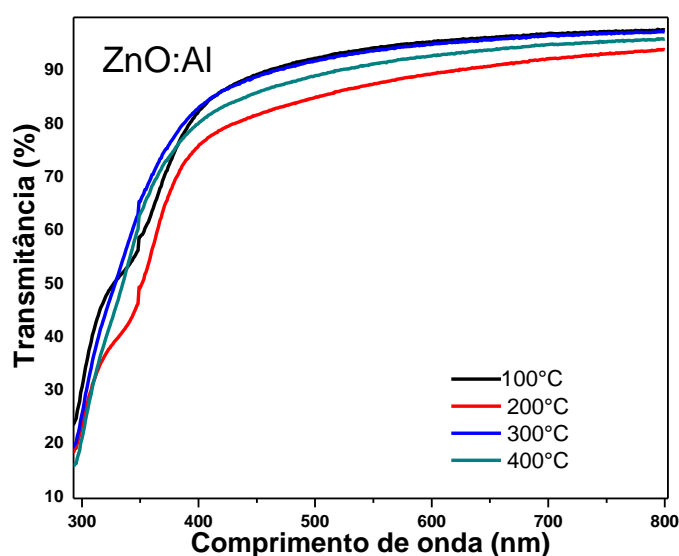


Figura 36. Curvas de transmitância dos filmes de ZnO:Al com espessura estimada em 50 nm crescidos a diferentes temperaturas.

Na Figura 37 são mostradas as curvas de $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ utilizadas para calcular o gap ótico de todos os filmes de ZnO:Al crescidos a diferentes temperaturas. Como pode ser visto, o gap também não apresentou grandes variações, ficando estes entre 3,23 e 3,27 eV. Estes valores são bem próximos ao gap do ZnO, garantindo assim uma condição estável de energia quando a temperatura é aumentada.

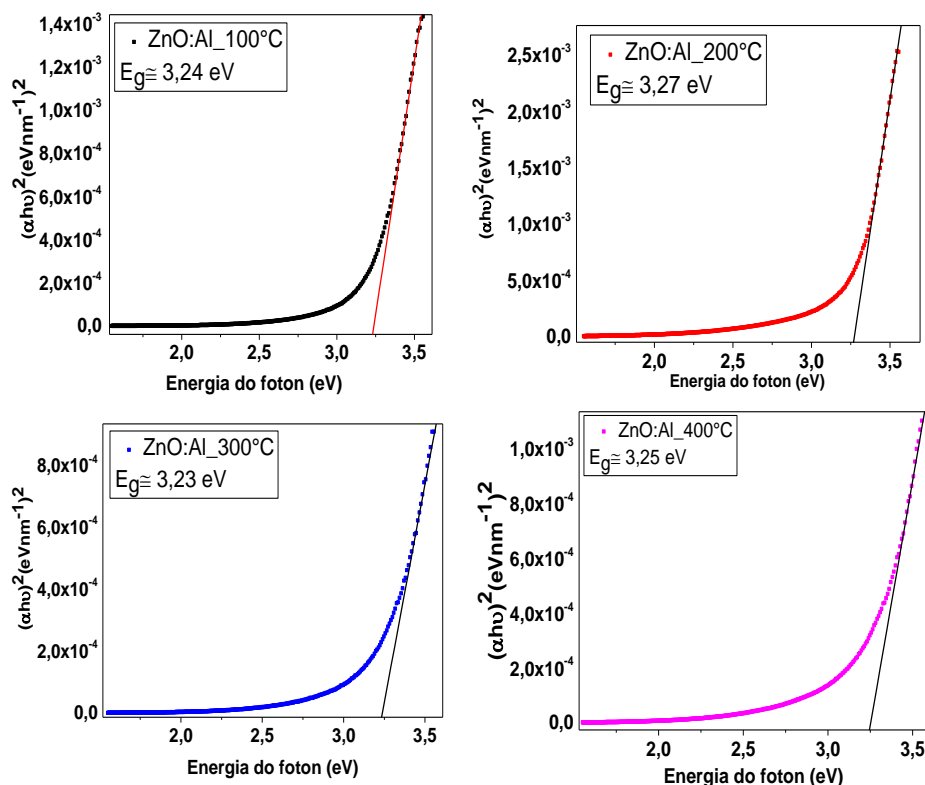


Figura 37. Extrapolação do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para o filme de ZnO:Al crescidos a diferentes temperaturas.

4.1.3 Filmes de ZnO:Cr crescidos sobre o vidro e sobre camada de Al variando a espessura

Os filmes desta subseção também foram obtidos utilizando os mesmos parâmetros de deposição dos filmes do item 4.1.1.

Na Figura 38 é mostrado o difratograma de todos os filmes crescidos sobre o vidro, podendo ser observado que os filmes apresentaram o pico (002) referente à fase hexagonal *wurtzita* do ZnO. É possível observar ainda que à medida que a espessura aumenta, a intensidade do pico (002) também aumenta. O único filme que não apresentou este pico foi o filme com espessura estimada em 10 nm, devido o difratômetro não detectar uma quantidade tão pequena de material.

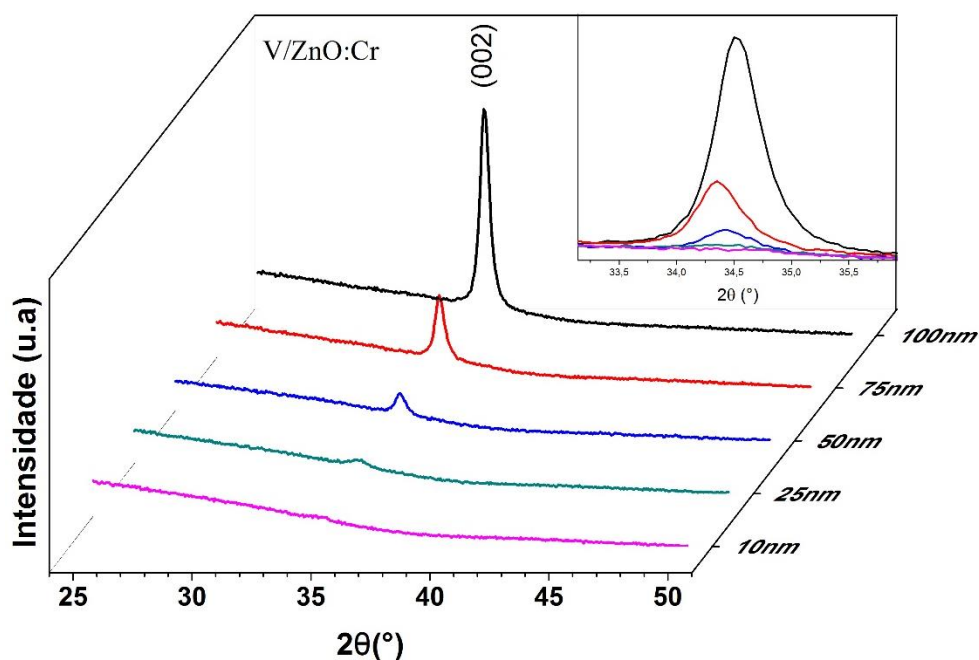


Figura 38. DRX dos filmes de ZnO:Cr crescidos sobre o vidro variando a espessura. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da espessura.

Foi possível ainda observar que não houve presença de nenhuma fase do Cr, assim como no trabalho de Maldonado *et al.* (2000), em que também não foi identificado fase de Cr em filmes de ZnO:Cr crescidos pela técnica de *spray pirolise*. Isto pode ser um indicativo de que os íons de Cr^{3+} substituindo os de Zn^{2+} não alteraram a estrutura hexagonal *wurtzita* do ZnO.

Na Tabela 9 pode ser visto que à medida que a espessura dos filmes aumenta, o tamanho dos cristalitos quanto dos filmes de ZnO:Al também aumentaram. Porém, com tamanho um pouco menores, podendo está relacionado com o raio iônico dos dopantes que são diferentes, substituindo o Zn. Foi observado também uma diminuição da largura a meia altura em consonância com a melhora da cristalinidade.

Tabela 9. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetro de rede c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO:Cr com diferentes espessuras crescidos sobre o vidro.

Espessura (nm)	2 θ (°) pico (002)	FWHM (°) PICO (002)	Tamanho do cristalito (nm)	I _(back) /I ₍₀₀₂₎	Parâmetro de rede c (nm)
10	-	-	-	-	-
25	34,35	3,2409	2,56	0,9634	0,521
50	34,41	0,5375	15,46	0,7712	0,520
75	34,36	0,4651	17,87	0,5211	0,521
100	34,53	0,4638	17,92	0,2564	0,518

A Figura 39 mostra que apenas nos filmes com espessura a partir de 50nm é observado o pico da fase hexagonal *wurtizita* do ZnO. Para espessura de 25 nm este pico não ficou evidente como nas amostras depositadas sobre o substrato de vidro sem a camada metálica. Em todos os filmes também foram identificados a fase referente à camada de Al. Como em todos os filmes, cujo pico (002) foi mensurado, nota-se que à medida que a espessura aumenta, aumenta a intensidade, sendo o filme de 100 nm o de melhor qualidade.

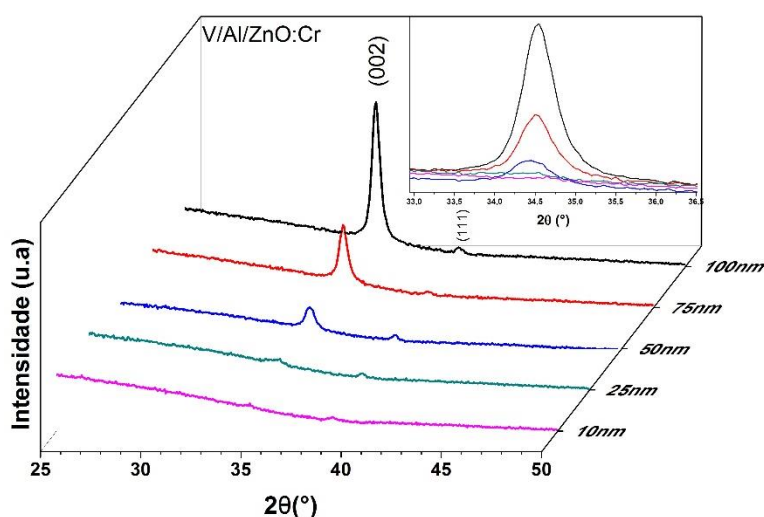


Figura 39. DRX dos filmes de ZnO:Cr crescidos sobre o alumínio variando a espessura. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da espessura.

Na Tabela 10 são mostrados os dados dos filmes de ZnO:Cr depositados sobre a camada de Al. É possível verificar que à medida que a espessura dos filmes aumenta, a posição do pico (002) também aumenta para ângulos maiores. Em oposição ao aumento do deslocamento do pico, a largura a meia altura reduziu significativamente de 6,5 para 4,5°, tendo assim resposta direta no tamanho dos cristalitos que aumentou de 1,2 para 18,6 nm. Tanto os filmes depositados sobre o vidro quanto os depositados sobre o Al apresentaram as mesmas características estruturais, tendo tamanhos de cristalitos bastante semelhantes.

Tabela 10. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetro de rede c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO:Cr com diferentes espessuras crescidos sobre Al.

Espessura (nm)	2Θ (°) pico (002)	FWHM (°) PICO (002)	Tamanho do cristalito (nm)	I_(back)/I₍₀₀₂₎	Parâmetro de rede c (nm)
10					
25	34,24	6,556	1,26	0,967	0,523
50	34,42	0,562	14,78	0,698	0,520
75	34,50	0,477	17,42	0,529	0,519
100	34,54	0,457	18,16	0,306	0,518

Na Figura 40 são mostradas as curvas de XRR dos filmes de ZnO:Cr crescidos sobre o vidro e variando a espessura. Nenhuma franja foi observada para o filme com espessura estimada em 10 nm, semelhantemente para o filme de ZnO:Al. Este é um indício de que não houve a formação de um filme compacto, favorecido pelo modelo de crescimento do tipo *Volmer-Weber*, impossibilitando assim a determinação da espessura deste filme. Pode-se observar ainda que à medida que o tempo de deposição aumenta, o número de franjas também aumenta e são bem mais definidas e menos largas, isto é um indício de que a espessura do filme de fato aumenta, concordando com o aumento da intensidade dos picos de difração. É importante notar que as franjas dos filmes de ZnO:Cr ficaram mais bem definidas assim como a partir de determinado tempo de deposição estão menos largas do que com o outro dopante, indicando que estes filmes são mais espessos apesar do mesmo tempo de deposição.

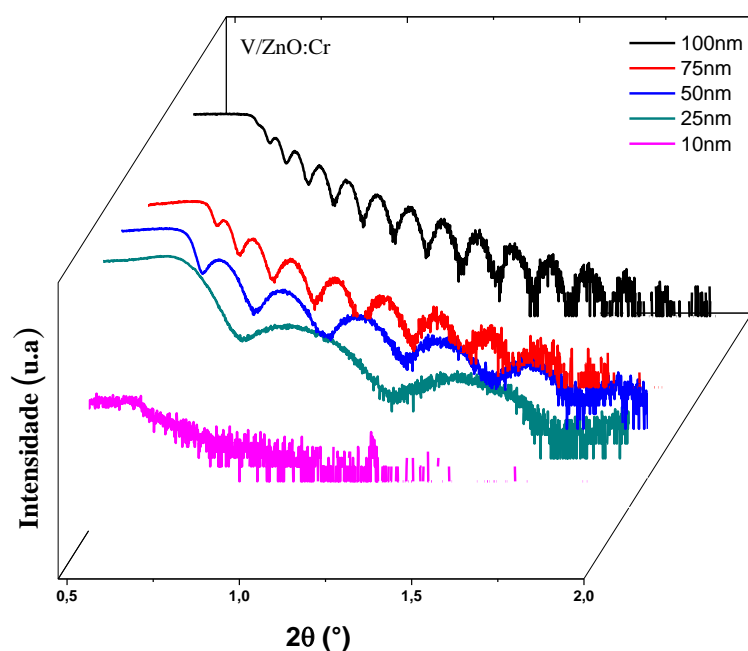


Figura 40. Curvas de reflectometria de raio X dos filmes de ZnO:Cr crescidos em substratos de vidro variando a espessura.

Na Tabela 11 são mostrados os valores experimentais para o ZnO:Cr crescidos sobre o vidro. As análises de XRR mostram que os filmes obtidos têm um valor experimental da espessura que difere do valor esperado. No entanto, as divergências destes filmes foram ligeiramente menores do que para os filmes de ZnO:Al, sendo os parâmetros utilizados para obtenção das amostras mais favoráveis para os filmes desta subseção. Pode ser observado ainda que à medida que a espessura aumenta, há um aumento na rugosidade do filme, porém esta rugosidade quando comparada com a do ZnO:Al é menor, indicando que estes filmes estariam mais compactos.

Tabela 11. Tempo de deposição (t), espessura (T), densidade de massa (ρ_m) e rugosidade (σ) dos filmes de ZnO:Cr crescidos sobre o vidro.

Tempo (s)	T (nm)	ρ_m (g/cm ³)	σ (nm)
216	-	-	-
540	15,75	6,08	0,89
1.080	31,62	5,60	0,69
1.620	50,21	5,55	1,22
2.160	74,73	5,78	1,24

Assim como para os filmes de ZnO:Al houve diferença entre espessura nominal e experimental. Porém, estes filmes apresentaram taxa de deposição maior, apresentando comportamento linear da espessura com o aumento do tempo de deposição, o que garante boas condições de preparo de amostras (Figura 41).

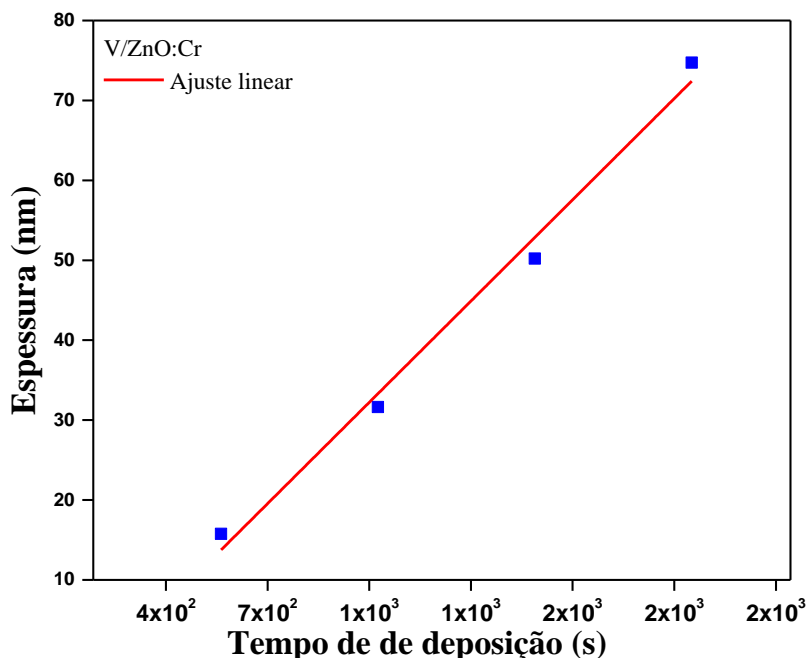


Figura 41. Gráfico da espessura em função do tempo de deposição para os filmes de ZnO:Cr.

Na Figura 42 pode ser visto a dependência da transmitância ótica dos filmes de ZnO:Cr com diferentes espessuras. É observada uma redução na transmitância quando aumentamos a espessura, isso se justifica pelo mesmo fato dos filmes de ZnO:Al. A transmitância média na região do visível ficou na faixa entre 79 e 99 %, tendo forte influência com a espessura do filme.

A Figura 43 mostra que a partir da extrapolação feita para obter a energia do gap. Nota-se a variação do *gap* foi apenas de 3,22 a 3,32 eV com a evolução da espessura. Este comportamento é semelhante ao observado para os filmes de ZnO:Al crescidos nas mesmas condições .

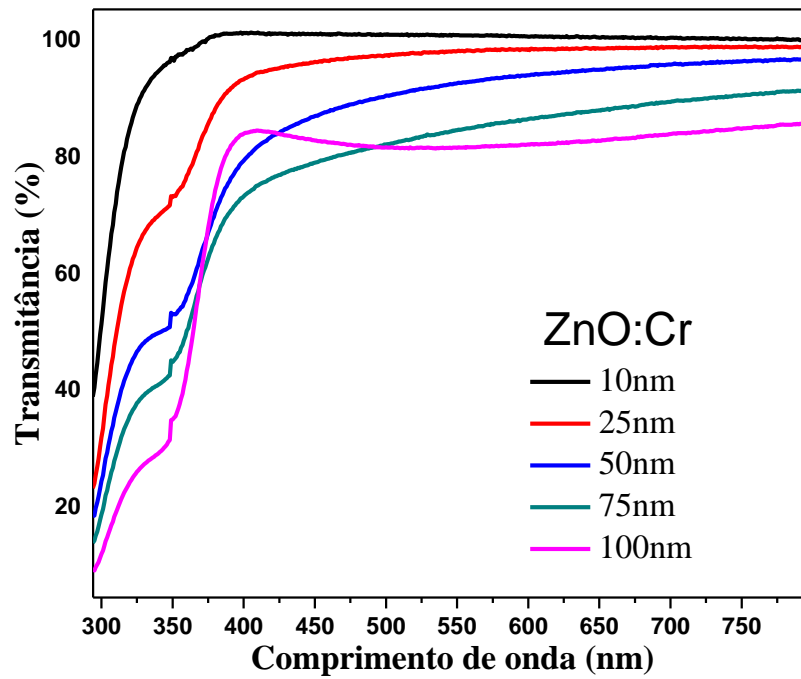


Figura 42. Curvas de transmitância em função do comprimento de onda variando a espessura dos filmes de ZnO:Cr.

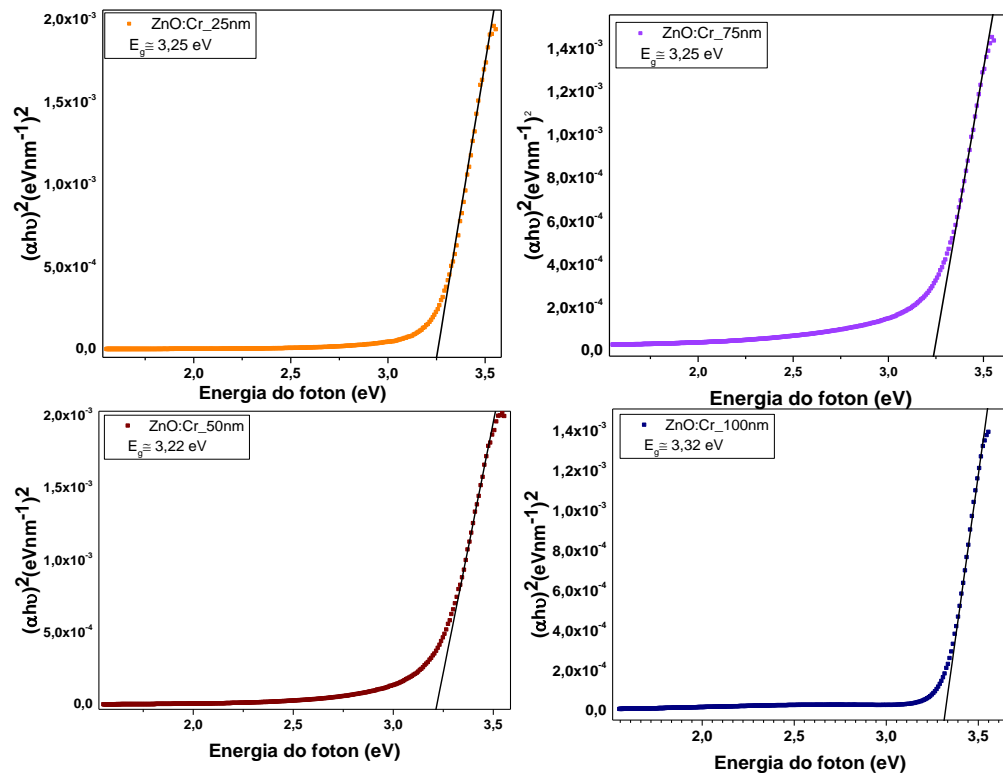


Figura 43. Extrapolação do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ na parte do espectro correspondente a $\alpha h\nu = 0$, para o filme de ZnO:Cr.

Na Figura 44 são mostradas as curvas $I \times V$ para os filmes de ZnO:Cr com espessuras estimadas em 50, 75 e 100 nm. Havendo muita variação durante as medidas dos filmes com espessuras estimadas em 10 e 25 nm, não foram feitas análises de condutividade nestes filmes. Como pode ser visto na Figura 44, há um comportamento linear das curvas de $I \times V$ que é um comportamento esperado quando se observa a lei de Ohm.

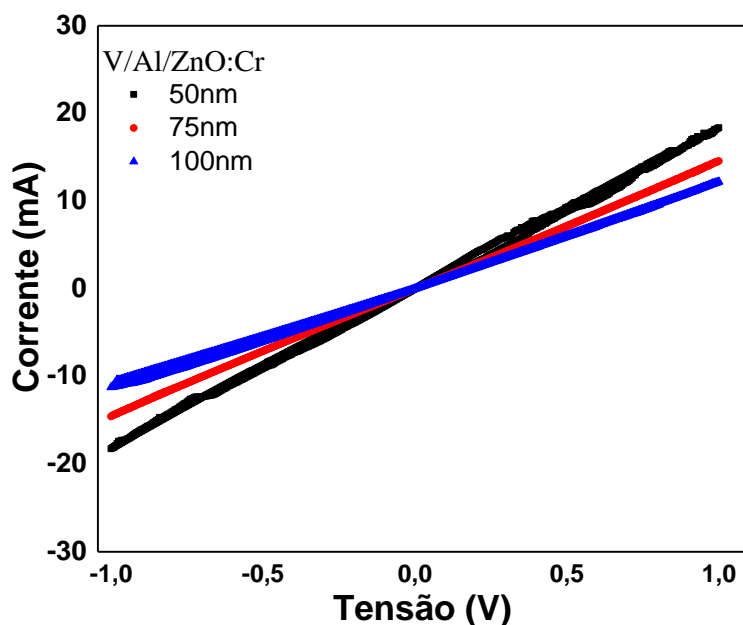


Figura 44. Curvas de $I \times V$ para os filmes de ZnO: Cr com espessuras de 50, 75 e 100nm.

Através do inverso do coeficiente angular obtido pelo ajuste linear das curvas de $V \times I$ foi obtida a resistência destes filmes. Como pode ser visto a partir do gráfico de $R \times T$, Figura 45, a resistência aumenta linearmente com a espessura satisfazendo assim a Lei de Ohm. Pode ser observado ainda que os valores de resistência são ligeiramente maiores do que a resistência dos filmes de ZnO:Al. Este aumento na resistência é esperado, uma vez que a resistência está associada à quantidade de defeitos presentes no material e, com o aumento da espessura foi observado uma melhora na cristalinidade das amostras.

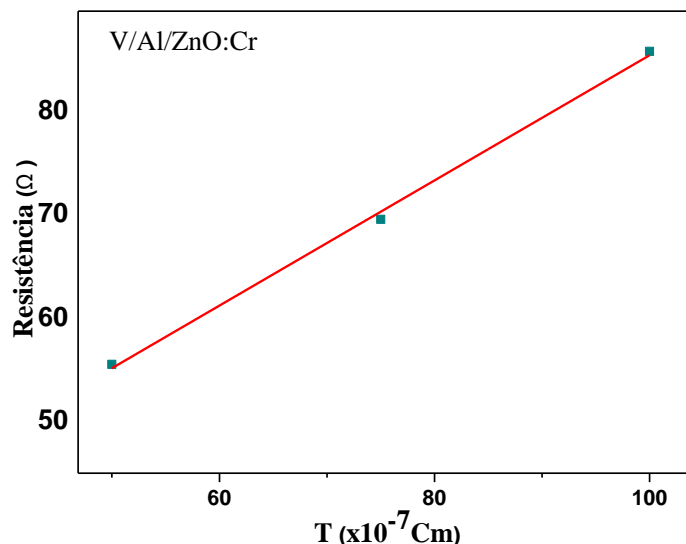


Figura 45. Curvas de RxT para os filmes com espessura de 50, 75 e 100nm.

Foi observado a partir das medidas de DRX que os filmes de ZnO:Cr variando a espessura apresentaram a fase hexagonal *wurtzita* do ZnO, sendo observado ainda um aumento na cristalinidade dos filmes com espessura assim como um aumento no tamanho dos cristalitos. Foi possível verificar a espessura experimental, densidade de massa e rugosidade dos filmes utilizando reflectometria de raio X. A partir das medidas de UV-Vis foi observada a alta transmitância dos filmes além de leve redução com a espessura e as medidas de IxV mostraram comportamento ôhmico dos filmes. Fazendo a comparação destes filmes com os de ZnO:Al crescidos sob as mesmas condições, estes apresentaram propriedades estruturais, óticas e elétricas semelhantes, encontrando-se estes filmes com uma leve redução na condutividade e na transparência.

4.1.4 Filmes de ZnO:Cr crescidos sobre o vidro e sobre camada de Al variando a temperatura do substrato

Os filmes desta subseção foram mantidos por um tempo de deposição fixo de 18 min esperando-se filmes com 50 nm de espessura e a temperatura do substrato foi variada de 100, 200, 300 e 400 °C.

Todos os filmes observados na Figura 46 também foram caracterizados com a fase hexagonal *wurtzita* do ZnO, cresceram com orientação preferencial ao longo do eixo-c perpendicular à superfície do substrato. É possível observar ainda que, à medida que a temperatura aumenta, a intensidade do pico (002) também aumenta.

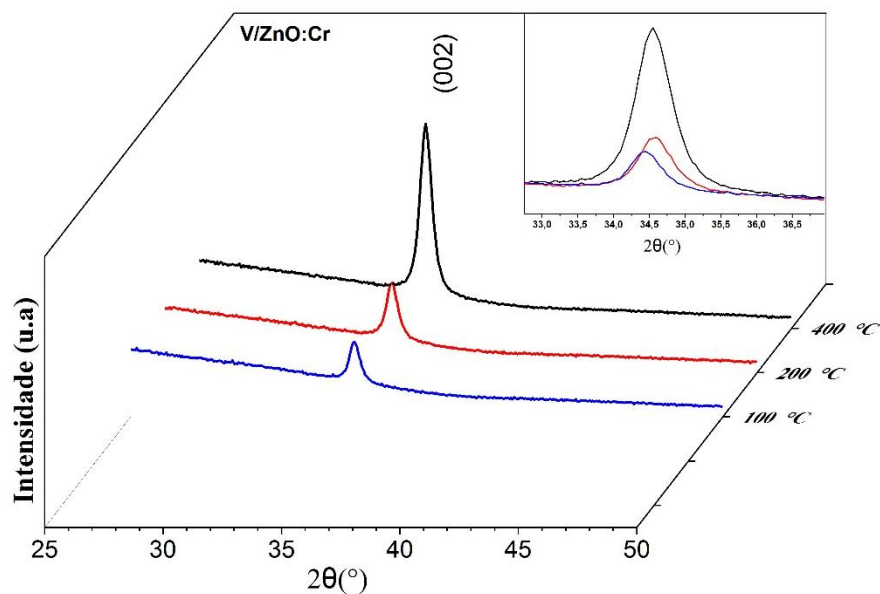


Figura 46. DRX dos filmes de ZnO:Cr crescidos sobre o vidro variando a temperatura. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da temperatura do substrato.

Sendo observada a condição que todos os filmes mesmo crescidos com diferentes temperaturas, têm uma mesma espessura, este aumento na intensidade do pico (002) não estaria relacionado com a espessura do filme, podendo assim, este aumento na intensidade ser um indicativo de filmes com boa qualidade, como sugerido na literatura por (Maldonado *et al.* 2009).

Na Tabela 12 podemos observar que também houve um leve deslocamento da posição do pico referente ao plano (002). O aumento da temperatura ocasiona uma melhora na cristalinidade dos filmes, não havendo variação significativa no tamanho dos cristalitos e também no parâmetro de rede c . Comparando o tamanho do cristalito do filme de ZnO:Cr com mesma espessura estimada em 50 nm (Tabela 9), é observado que houve uma diminuição no tamanho do cristalito. Tal redução no tamanho é causada por uma melhor compactação do filme decorrente da temperatura.

Tabela 12. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede – c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO:Cr crescidos sob o vidro com diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	2 Θ (°) pico (002)	FWHM (°) PICO (002)	Tamanho do cristalito (nm)	$I_{\text{(back)}}/I_{\text{(002)}}$	Parâmetro de rede c (nm)
100	34,438	0,557	14,92	0,6056	0,5202
200	34,569	0,551	15,07	0,5079	0,5183
400	34,553	0,571	14,56	0,2785	0,5185

Na Figura 47 estão os difratogramas dos filmes de ZnO:Cr depositados sobre camada de Al variando a temperatura do substrato. É observado que todos os filmes apresentaram a fase hexagonal *wurtzita* do ZnO. Além disso, o aumento da temperatura do substrato para 200°C forneceu o filme com o pico (002) de maior intensidade. Quando a temperatura foi aumentada ainda mais, houve uma redução na intensidade deste pico, contudo não houve a deterioração como no filme de ZnO:Al sob a mesma condição de deposição. Este fato pode está relacionado com melhor estabilidade do dopante.

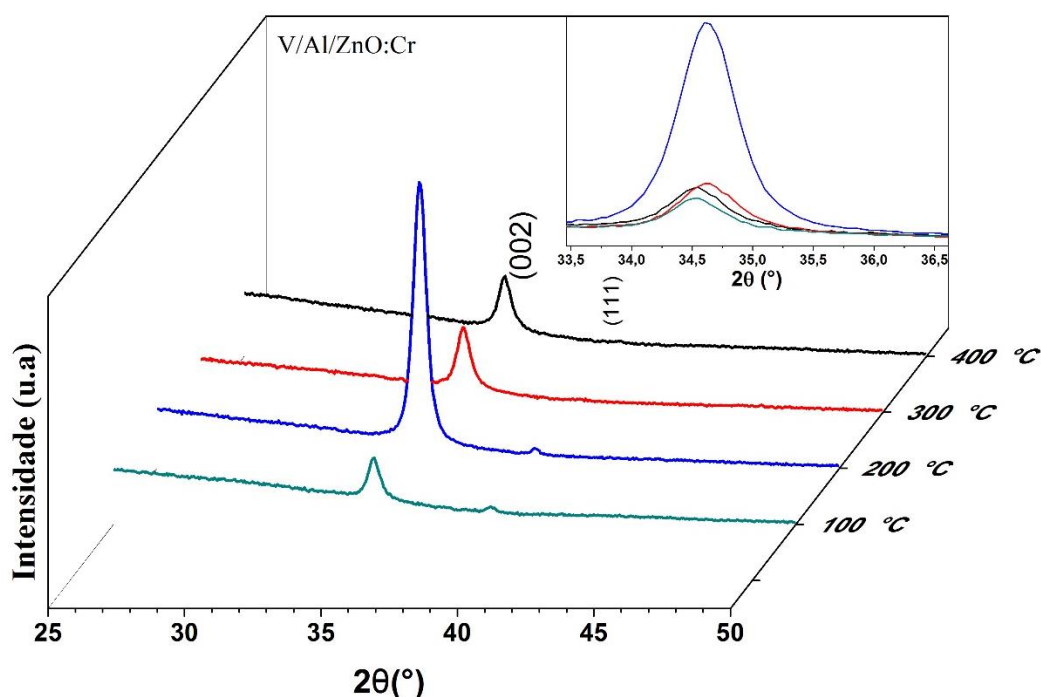


Figura 47. DRX dos filmes de ZnO:Cr crescidos sob o alumínio variando a temperatura. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da temperatura do substrato.

Para os filmes de ZnO:Cr depositados sobre o Al pode ser verificado na Tabela 13 que houve uma leve variação na posição do pico (002), e uma redução no tamanho dos cristalitos com o aumento da temperatura. Estas variações podem estar relacionadas com o estado de tensão dos filmes. O filme que apresentou melhor grau de cristalinidade foi o depositado a 200°C, confirmando o que foi observado na análise do difratograma.

Tabela 13. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO:Cr crescidos sob o Al com diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	2Θ (°) pico (002)	FWHM (°) PICO (002)	Tamanho do cristalito (nm)	I_(back)/I₍₀₀₂₎	Parâmetro de rede c (nm)
100	34,5264	0,4841	17,17	0,6013	0,5189
200	34,6223	0,5499	15,12	0,1944	0,5175
300	34,6183	0,5812	14,31	0,4983	0,5175
400	34,5228	0,5821	14,28	0,5576	0,5189

As curvas de reflectometria para os filmes de ZnO:Cr crescidos sobre substratos de vidro a diferentes temperaturas são mostradas na Figura 48. As espessuras, a densidade de massa e a rugosidade foram extraídas a partir das análises de XRR feitas no GenX. Pode ser visto que as curvas de refletividade para as temperaturas de 200, 300, e 400°C exibiram franjas bem definidas. Porém, as franjas mostradas para os filmes obtidos a 300°C foram menos intensa e ligeiramente mais largas, revelando uma espessura menos que para os demais filmes. Quando comparados estes resultados com os do filme de ZnO:Cr para um mesmo tempo de deposição, fica evidenciado que filmes crescidos com temperaturas acima da temperatura ambiente aumentam a taxa de deposição. Para esta série de amostras não foi possível realizar a medida de XRR para o filme crescido com temperatura de 100°C pois este filme foi acidentalmente perdido.

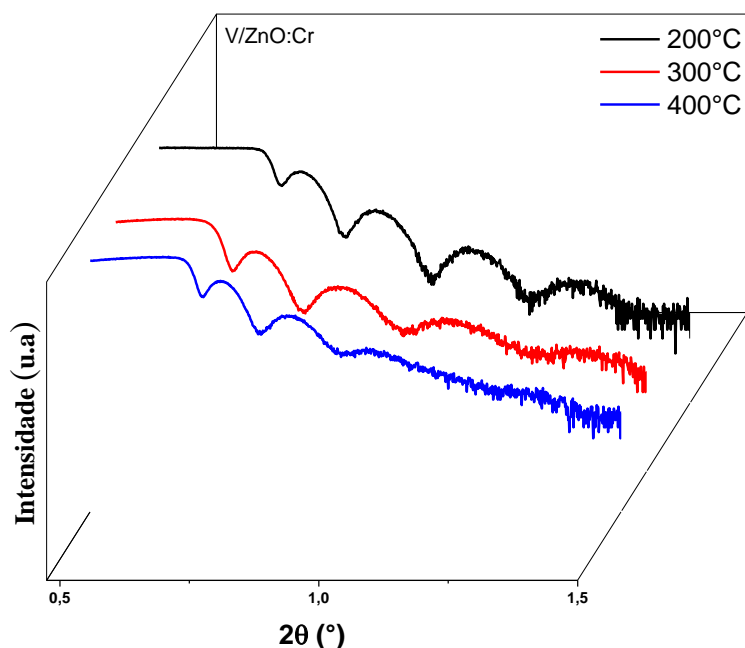


Figura 48. Curvas de reflectometria de raios X (XRR) para os filmes de ZnO:Cr crescidos em substratos de vidro a diferentes temperaturas.

Na Tabela 14 encontram-se as espessuras experimentais, densidade de massa e rugosidade dos filmes de ZnO:Cr crescidos sobre o vidro. Estes não apresentaram grandes flutuações na espessura dos filmes obtidos, possivelmente devido à maior estabilidade deste material quando aquecido. Houve apenas um pequeno aumento na espessura quando comparada com o mesmo filme crescido a temperatura ambiente.

Tabela 14. Espessura (T), densidade de massa (ρ_m) e rugosidade (σ) dos filmes de ZnO:Cr crescidos com substrato de vidro a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	T (nm)	ρ_m (g/cm^3)	σ (nm)
100	-	-	-
200	36,04	6,080	1,641
300	33,34	5,575	1,053
400	38,35	5,698	0,868

Na Figura 49 podem ser vistas as curvas de transmitância dos filmes de ZnO:Cr com espessura estimada em 50nm crescidos a diferentes temperaturas. Como pode ser visualizado, a transmitância ficou na faixa de 84% não sofrendo variações com a mesma. Quando comparado com a transmitância do filme com mesma espessura depositado a

temperatura ambiente (87%) houve uma pequena redução com a temperatura, mas nada significativo.

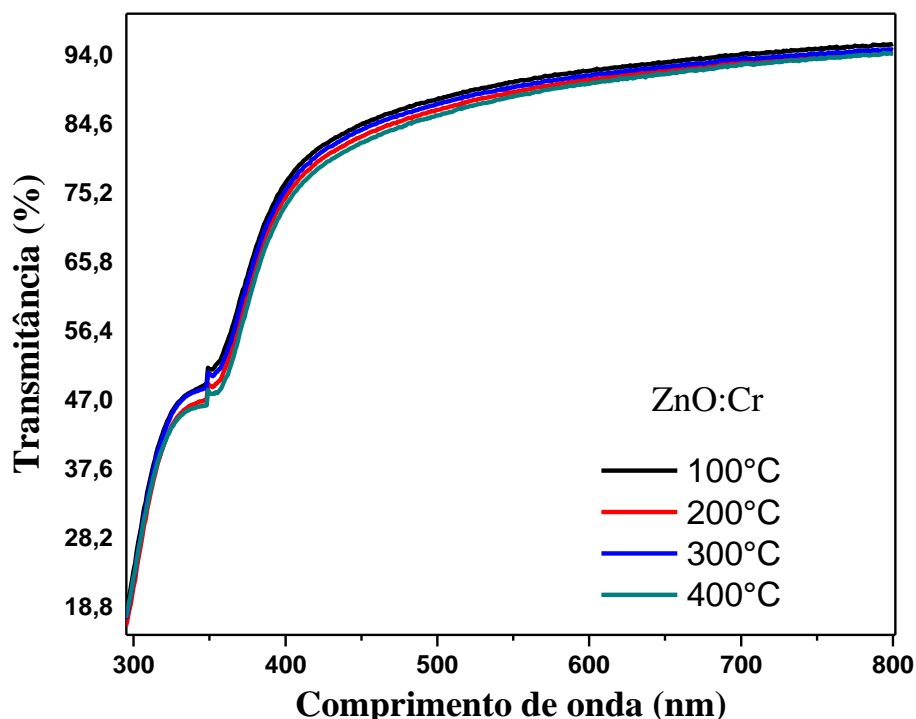


Figura 49. Curvas de transmitância dos filmes de ZnO:Cr com espessura estimada em 50 nm crescidos a diferentes temperaturas.

A comparação de todas as transmitâncias de todos os filmes de ZnO:Al e ZnO:Cr variando a temperatura, mostra que os filmes de ZnO:Cr se comportaram de maneira mais uniforme. Isso se deve ao fato do dopante Cr ser um material quimicamente mais estável do que o Al, o qual apresentou maiores variações quando comparados aos filmes dopados com Cr.

Na Figura 50 podem ser visualizados os ajustes feitos para obtenção do *gap* dos filmes de ZnO:Cr crescidos a diferentes temperaturas. É observado que o *gap* também variou de forma não significativa, porém para estes filmes houve uma pequena redução no *gap* a temperatura foi aumentada em comparação com o filme de mesma espessura crescido a temperatura ambiente, sendo este filme mais susceptível a variação na energia do *gap* do que os de ZnO:Al. Porém, mesmo considerando as pequenas variações, todos os filmes apresentaram *gap* ótico próximo do valor estimado na literatura para o ZnO puro (3,34 eV).

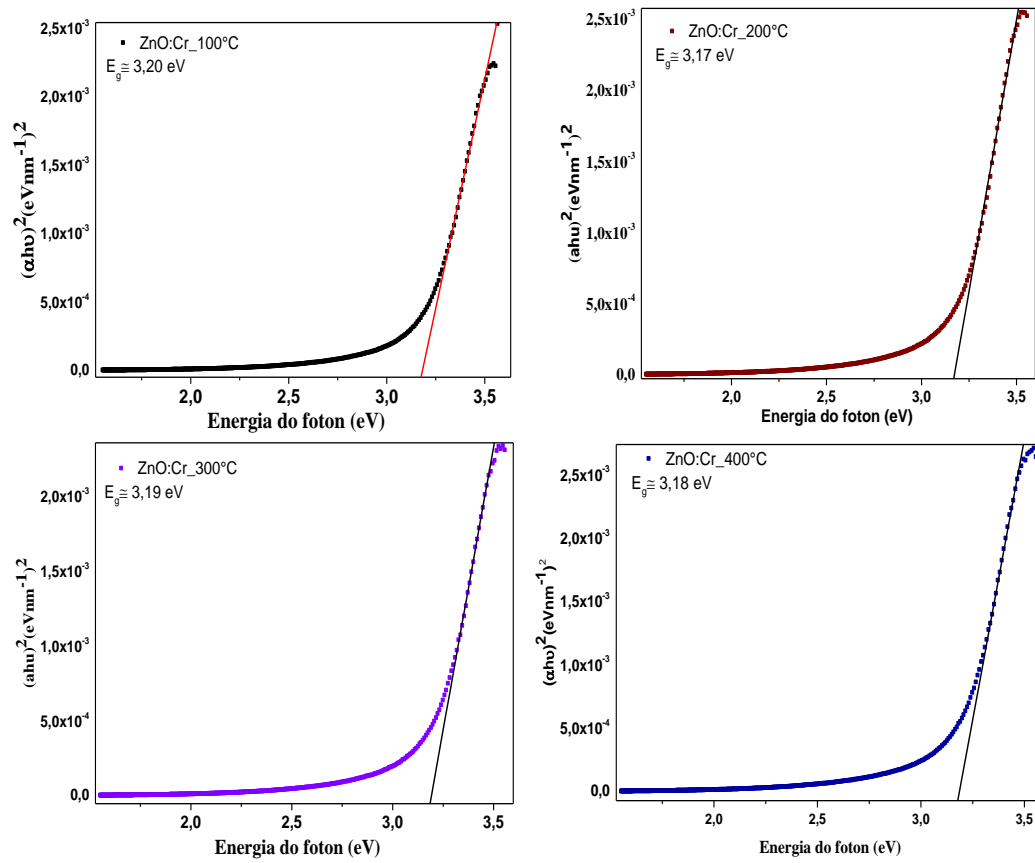


Figura 50. Extrapolação do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para o filme de ZnO:Al crescidos a diferentes temperaturas.

5 Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar filmes de ZnO dopado com Al e Cr, visando possíveis aplicações como TCO. Com base nos resultados apresentados neste trabalho podemos concluir que foi utilizada uma boa concentração de dopante, uma vez que em todos os filmes não foi observada nenhuma fase secundária. Este é um indicativo de que tanto o Al quanto o Cr incorporaram na rede do ZnO. Pode-se concluir ainda que:

- A partir dos difratogramas de raio X foi possível observar que todos os filmes de ZnO:Al e ZnO:Cr depositados sobre o vidro e sobre camada de Al cresceram com orientação preferencial ao longo do plano (002). À medida que aumenta a espessura, aumenta o grau de cristalinidade dos filmes. O filme mais espesso de ZnO:Cr ligeiramente melhor orientado.
- Foi possível verificar ainda mediante DRX que filmes de ZnO:Al crescidos sobre o vidro com diferentes temperaturas de substrato melhoram a cristalinidade com ambos os dopantes. Já para os filmes crescidos sobre o Al foi observado que até uma temperatura de 200°C há uma melhora da cristalinidade. Contudo, a partir de 200 °C o filme começa a deteriorar. Por outro lado, os filmes dopados com Cr revelaram uma melhora na cristalinidade quando temperaturas acima de 200 °C foram consideradas. Assim, há uma maior estabilidade química do dopante.
- As medidas de reflectometria de raio X mostraram que para os filmes crescidos à temperatura ambiente, apesar das espessuras experimentais terem se afastado das espessuras esperadas, para ambos os dopantes houve um comportamento linear da espessura do filme com o aumento do tempo de deposição. Porém, os filmes de ZnO dopados com Cr apresentaram maiores espessuras experimentais do que os filmes dopados com Al. Este aumento é atribuído a uma maior taxa de deposição ocasionada possivelmente por condições intrínsecas do alvo utilizado. Para os filmes crescidos a diferentes temperaturas, os filmes dopados com Al apresentaram maiores variações na espessura experimental, enquanto que os dopados com Cr ficaram todos bem próximos, sendo outra evidência da estabilidade do Cr.
- As medidas de espectroscopia na região UV-Vis mostraram que os filmes de ambos os dopantes variando a espessura, apresentaram alta transmitância na

região do visível. Porém, os filmes dopados com Cr apresentaram transmitância ligeiramente menor, podendo ser atribuída à diferença na espessura experimental. Para os filmes crescidos em substratos a diferentes temperaturas, todos os filmes tiveram transmitância acima de 80%, onde maiores variações foram encontradas para os filmes dopados com Al.

- A partir das medidas de IxV foi possível concluir que filmes de ZnO dopados com Al e Cr crescidos por *magnetron sputtering* não reativo apresentam alta condutividade, ao passo que, os filmes dopados com Cr apresentam valores de resistência maiores.
- Foi possível a partir da técnica de *magnetron sputtering* obter filmes de ZnO dopados com Al e Cr com alto grau de orientação e com boas propriedades estruturais, óticas e elétricas.

6 Perspectivas

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho e as conclusões apontadas, fica como sugestão para trabalhos futuros para um melhor entendimento das propriedades de filmes finos de ZnO dopados com Al e Cr:

- Crescer filmes de ZnO com os dois dopantes apresentados neste trabalho de maneira que ambos tenham a mesma espessura experimental de aproximadamente 100nm;
- Fazer as mesmas caracterizações que foram feitas nos filmes deste trabalho;
- Realizar medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM) para verificar e confirmar a morfologia das amostras obtidas;
- Obter medidas de espectroscopia de impedância a fim de um melhor entendimento das propriedades elétricas;
- Realizar medidas de EDS para a confirmação da concentração dos dopantes e presença de impurezas nas amostras.

Referências bibliográficas

- AGURA, H.; SUZUKI, A.; MATSUSHITA T.; AOKI, T.; OKUDA, M. Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, 263-267, 2003.
- AMIRI, A. E. *et al.* Probing magnetism and electronic structure of Fe-doped ZnO thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 86-89, 2016.
- ASPINES, D. E. Optical properties of thin films. **Thin solid films**, LAUSANNE, V. 89, 1982.
- ASSUNÇÃO, V.; FORTUNATO, E.; MARQUES, A.; A' GUAS, H.; FERREIRA, I.; COSTA, M.E.V ; MARTINS, R. Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature. **Thin solid films**, 401–405, 2003.
- SINGH, B.; KHAN, Z. A.; KHAN, I. AND GHOSH, S., Highly Conducting Zinc Oxide Thin Films Achieved without Postgrowth Annealing, **Applied Physics Letters**, Vol. 97, 2010.
- BARABÁSI, A. L.; STANLEY, H.E. **Fractal Concepts in Surface Growth**, ed. Cambridge University Press, Cambridge, E.U.A, 1995.
- BAYRAKTAROGLU, B.; LEEDY, K.; BEDFORD, R. High temperature stability of postgrowthannealed transparent and conductive ZnO:Al films. **Appl Phys Lett**, 93:022104, 2008.
- CANTO, EDUARDO L. Minerais Minérios Metais: De onde vem? Pra onde vão? **São Paulo: Ed. Moderna**, 128p, 1996.
- CASTRO, G. M. B. **Estudo das propriedades estruturais, magnéticas e magnetorrestivas em multicamadas magnéticas de Co/Pt acopladas a IrMn**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.
- CHANSON, E.; MAYER TM. Thin film and surface characterization by specular X-ray reflectivity. **Critical Reviews in Solid State and Materials Science**, n. 22, p. 1-67, 1997.
- CHAPMAN, B. N., Glow discharge process. John Wiley & Sons, Inc. 410p. 1980.
- CHAVES, M. **Efeito da pressão em filmes finos de ZnO:Al por magnetron sputtering reativo**. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Sorocaba. 2014.

CHAVES, M. **Síntese e Caracterização de Filmes Finos de ZnO:Al por RF Magnetron Sputtering Reativo**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista. Sorocaba, 2014.

CHIANG, T. Y. *et al.* Influence of growth temperature on the optical and structural properties of ultra thin ZnO films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 5623-5626, 2011.

CHRISTIANO, V. **Caracterização física e elétrica de filmes dielétricos de Al₂O₃ e Al_xHf_{1-x}O_y para estruturas high-k MOS**. Escola Politécnica da USP, FATECSP. São Paulo. 2012.

COLEMAN, V. A.; JAGADISH,. Basic Properties and Applications of ZnO. In: JAGADISH, C.; S. P. **Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures**. Canberra: Elsevier, 2006.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R.; **Elements of X-Ray Diffraction**, 3rd edition, USA: Prentice Hall, 2001.

DIAS, C. A. C. M.; PAES JR., H.R. Produção e Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Zinco Intrínsecos e Dopados com Alumínio e Boro. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, pp. 267 – 272, 2006.

DING, J. N.; TAN, C. B.; YUAN, N. Y.; FENG, X. W.; CHANG, X. Y.; YE, F. The preparation and properties of Al-doped ZnO thin films as transparent electrodes for solar cell. **Physics Procedia**, 789-794, 2012.

FERNANDEZ, S.; NARANJO, FB. Optimization of aluminum-doped zinc oxide films deposited at low temperature by radio-frequency sputtering on flexible substrates for solar cell applications. **Sol Energ Mater Sol Cell**, 94:157-63, 2010.

FREUD, L. B.; SURESH, S. **Thin film materials, stress defect. Formation and surface evolution**. NEW YORK, 2003.

GENEVÉE, P.; DONSANTIA, F.; RENOU, G. AND LINCO, D.; Study of the Aluminum Doping of Zinc Oxide Films Prepared by Atomic Layer Deposition at Low Temperature. **Applied Surface Science**, Vol. 264, pp. 464- 469, 2013.

GIBAUD, A. Specular reflectivity from smooth and rough surfaces. In: GIBAUD, A.; DAILLANT, J. **X-ray and neutron reflectivity: Principles and applications**. Berlin: Springer, 1999.

GINLEY, D. S.; HOSONO, H.; PAINE, D. C. Handbook of transparent conductors. **New York: Springer**, 2011.

GONÇALVES, R. S. **Efeitos De Interface E Da Dopagem Nas Propriedades, Estruturais, Óticas E Elétricas De Filmes Finos De ZnO**, Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, 2016.

GORDON, R. G. Criteria for choosing transparent conductors. **MRS Bulletin**, v.25, n. 08, p. 52-57, 2000.

GRANQVIST, C. G. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.91, p. 1529-1598, 2007.

GUO, J.; FANG, J.; LI DJ, YAO BL. Influence of post-deposition annealing on the properties of transparent conductive nanocrystalline ZAO thin films prepared by RF magnetron sputtering with highly conductive ceramic target. **Thin Solid Films**, 418:156e62, 2002.

https://www.fabreminerals.com/search_show, acesso em 30/04/2018

<https://www.todamateria.com.br/espectro-eletromagnetico/>, acesso em 05/06/2018

HU, Y. H.; CHEN, Y. C.; XU, H. J.; GAO, H.; JIANG W. H.; HU F. AND WANG Y. X., Texture ZnO Thin Films and Their Application as Front Electrode in Solar Cells, **Engineer- ing**, Vol. 2, pp. 973-978, 2010.

HU, Y. M.; CHEN, Y. T.; ZHONG Z. X.; YU, C. C.; CHEN, G. J.; HUANG, P. Z.; CHOU, W. Y.; CHANG, J.; WANG C. R. The morphological and optical properties of Cr-doped ZnO films grown using the magnetron co-sputtering method. **Applied surface Science**, 3873-3878, 2008.

JAYARAMAN, V. K. *et al.* Importance of substrate rotation speed on the growth of homogeneous ZnO thin films by reactive sputtering. **Materials Letters**, 1-4, 2016.

JEONG, S. H.; KHO, S.; JUNG, D.; LEE, S. B.; BOO, J. H. Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their surface characteristics. **Surface and Coatings Technology**, 174 –175, 187–192, 2003.

JEONG, S. H.; LEE, J. W.; LEE, S. B.; BOO, J. H. Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties. **Thin Solid Films**, 78-82, 2003a.

ELMER, K.; KLEIN A. AND RECH B. Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film. **Springer**, New York, 2008.

KIM, K. H.; PARK, K. C.; MA, D. Y. Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering. **Journal of Applied Physics**, 81 (12), 1997.

KIM, Y. S.; TAI, W. P. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process. **Applied surface Science**, 4911-4916, 2007.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KO, H. J.; CHEN, Y. F. ; HONG, S. K.; WENISCH, H. AND YAO, T. Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, Vol 27, n. 23, 2000.

KUCHIYAMA, T.; YAMAMOTO, K.; HASEGAWA, S.; ASAH, H. Surface morphology and crystalline structure of high-stable polycrystalline transparent conductive zinc oxide films. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 1488-1490, 2011.

LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

LEE, W.; DWIVEDI, R. P.; HONG, C.; KIM, H. W.; CHO, N.; LEE, C. Enhancement of the electrical properties of Al-doped ZnO films deposited on ZnO-buffered glass substrates by using an ultrathin aluminum underlayer. **J Mater Sci**, 43:1159–1161, 2008.

LI, X. Y. *et al.* Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering. **Optics Communications**, 247-252, 2009.

LIN, W.; MA, R.; XUE, J.; KANG, B. RF magnetron sputtered ZnO:Al thin films on glass substrates: A study of damp heat stability on their optical and electrical properties. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 91 1902–1905, 2007.

LOPES, B. F. M. Caracterização De Bicamadas Transparentes E Condutoras De ZnO/ZnO:Al Depositadas Sobre Poliimida Para Aplicação Em Células Fotovoltaicas Flexíveis. **Revista Brasileira de Energia Solar**, Ano 7, Volume VII, Número 2, p.91-97, Dezembro de 2016.

LU, J. G. *et al.* Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO:Al films. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 083705, 2007.

LU, Y. M. *et al.* Effect of RF power on optical and electrical properties of ZnO thin film by magnetron sputtering. **Materials Chemistry and Physics**, 269-272, 2001.

LUNAS, F. R. **Caracterização de Filmes Finos de ZnO Dopados com Al e Mn Depositados em Substrato Vítreo pelo Método Spray Pirólise**. 2009. Dissertação. São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 2009.

MALDONADO, A.; MALLÉN-HERNÁNDEZ S. A.; J. VEGA-PÉREZ, AND M. DE LA L. OLVERA. Chromium doped Zinc oxide thin films deposited by chemical spray used in photo-catalysis and gas sensing. **Revista Mexicana De Física S 55**, 90–94, 2010.
MALDONADO, A.; OLVERA, M. DE LA L., ASOMOZA, R.; TIRADO-GUERRA, S. Characteristics of ZnO:Cr thin films deposited by spray pyrolysis. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, **18**, 2098 , 2000.

MARTIN, P. M. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**. 3 ed. **United Kingdom**, Elsevier Inc., 2010.

MELJANAC, D.; JURAIĆ, K.; MANDIĆ, V.; SKENDEROVIĆ, H.; BERNSTORFF, S.; PLAISIER, J. R.; ŠANTIĆ, A.; GAJOVIĆ, A.; ŠANTIĆ B.; GRACIN, D. The influence of thermal annealing on the structural, optical and electrical properties of AZO thin films deposited by magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**. 321, 292–299, 2017.

MINAMI, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. **Semiconductor Science And Technology**. 20 S35–S44, 2005.

MINAMI, T.; NANTO, H.; TAKATA, S. Highly conductive and transparent aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering. **Japanese Journal of Applied Physics**. 280-282, 1984.

MINAMI, T.; SUZUKI, S.; MIYATA, T. Transparent conducting impurity-co-doped ZnO:Al thin films prepared by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**. 398 –399, 53–58, 2001.

MOURA, J. A. S. Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos por sputtering e aplicações do efeito peltier. 2010. 147f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MÜLLER, J; RECH, B.; SPRINGER, J.; VANECEK, M. TCO and light trapping in silicon thin film solar cells. **Solar Energy**, v.77, p. 917-930, 2004.

NANTO, H.; MINAMI, T.; TAKATA, S. Electrical and optical properties of zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering for transparente electrode applications. **Journal of Applied Physics** 55, 1029, 1984.

- O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v.353, p. 737-740, 1991.
- OHRING, M. Films Formation and Structure. In: OHRING, M. The Materials Science of Thin Films. San Diego: **Academic Press**, 1992.
- OHRING, M. The Materials Science of Thin Films, **Academic Press Inc.**, San Diego, 1992.
- OKUHARA, Y.; KATO T.; MATSUBARA H.; ISU, N. AND TAKATA, M. Near-Infrared Reflection from Periodically Aluminum- Doped Zinc Oxide Thin Films, **Thin Solid Films**, Vol. 519, pp. 2280-2286, 2011.
- OZGÜR U., ALIVOV, Y.I., LIU C., TEKE A., RESHCHIKOV M., DOGAN S., AVRUTIN V., CCHO S., MORKOC, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, Vol. 98. 1 – 103, 2005.
- PARAGUAY, F. D. *et al.* Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, v.350, p.192-202, 1999.
- PARK, K. C. The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering. **Thin Films**, 305, 201-209, 1997.
- PARK, K. C.; MA, D. Y.; KIM, K. H. The physical properties of Al doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, 201-209, 1997.
- PIETSCH, U. *et. al.* Hight-resolution X-ray scattering: from thin films to lateral nanostructures. **New York: Springer**, 2004.
- POZOS, G. H.; VIDAL, G. L. J.; TORRES, A. G. *et al.* Chromium and Ruthenium-doped zinc oxide thin films for propane sensing applications. **Sensors**, 13, 2013.
- POZOS, H. G.; VIDAL, G. J. L., TORRES, G. A.; BAEZ J. R.; MALDONADO, A.; OLVERA M. D. L. A. L.; COSTA, D. R.; ALEJO, M. A. AND CASTAÑEDA, L. Chromium and Ruthenium-Doped Zinc Oxide Thin Films for Propane Sensing Applications. **Sensors**, 3432-3444; 2013
- RAMOS, A., Características dos filmes finos de a-Si:H obtidos por pulverização catódica ("RF Sputtering"). Departamento de semicondutores, instrumentos e fotônica. Faculdade de Engenharia Elétrica. Universidade Estadual de Campinas. 1991.
- SWANN S. Magnetron sputtering. **Physics Technology**, pp. 67-75 19, 1988.

SABINO, F. P.; OLIVEIRA, L. N.; SILVA, J. L. F. **Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de óxidos transparentes condutores na fase unária e binária baseados em Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃, SnO₂ and ZnO**. São Carlos, 2017.

SATO, H.; MINAMI, T.; TAKATA, S. and YAMADA, T. Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, 236, 27-31, 1993.

SILVA, E. P.; CHAVES, M.; SILVA, G. J.; ARRUDA, L. B.; FILHO, P. N. L.; DURRANT, S. F.; BORTOLETO, J. R. R. Al-Doping Effect on the Surface Morphology of ZnO Films Grown by Reactive RF Magnetron Sputtering. **Materials Sciences and Applications**, 761-767, 2013.

SINGH, B. *et al.* Highly conducting zinc oxide thin films achieved without postgrowth annealing. **Applied Physics Letters**, v. 97, p. 241903-3, 2010.

Singh, D.; Rawat, K.; Pal, P. and Shishodia, PK. Structural and optical properties of Cr-doped ZnO thin films. **Emerging Materials**, 2016.

SINGH, S.; SRINIVASA, R. S.; MAJOR, S. S. Effect of substrate temperature on the structure and optical properties of ZnO thin films deposited by reactive rf magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, 8718-8722, 2007.

SONG, D. Effects of rf power on surface-morphological, structural and electrical properties of aluminium-doped zinc oxide films by magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 4171-4178, 2008.

SONG, D. Effects of rf power on surface-morphological, structural and electrical properties of aluminium-doped zinc oxide films by magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 4171-4178, 2008.

YANG, W.; LIU, Z.; PENG, L-D.; ZHANG, F.; HUANG, H.; XIE, Y.; WU, Z. Room-temperature deposition of transparent conducting Al-doped ZnO films by RF magnetron sputtering method. **Applied surface Science**, 5669–5673, 2009.

YANG, Y. C.; ZHONG, C. F.; WANG, X. H.; HE, B.; WEI, S. Q.; ZENG, F. AND PAN, F. Room temperature multiferroic behavior of Cr-doped ZnO films. **Journal of Applied Physics** 104, 064102, 2008.